



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Off enlegungsschrift**
⑩ **DE 197 16 822 A 1**

②1 Aktenzeichen: 197 16 822.1
②2 Anmeldetag: 22. 4. 97
④3 Offenlegungstag: 29. 10. 98

⑤1 Int. Cl. 6:
C 07 C 69/92
C 07 C 69/90
C 07 C 69/88
C 07 C 67/28
C 07 C 67/30
G 02 B 1/04
G 02 F 1/13
C 09 K 19/20
C 09 K 19/38
C 09 D 4/00
C 09 D 133/14
C 09 B 67/20

DE 197 16 822 A 1

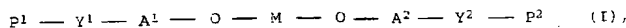
// C07C 69/54, C09K 19/58, C09D 5/02, C07D 493/04, 309/22, 307/12

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Schuhmacher, Peter, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Meyer, Frank, Dr., 68165 Mannheim, DE; Etzbach,
Karl-Heinz, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Siemensmeyer, Karl, Dr., 67227 Frankenthal, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung polymerisierbarer flüssigkristalliner Verbindungen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I oder Mischungen aus flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I



in welcher die Variablen folgende Bedeutung haben:

P¹, P² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder reaktive Reste, über welche eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,
Y¹, Y² chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel,
-O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-,
-NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-,
R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

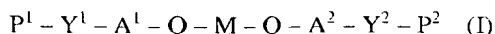
A¹, A² Spacer mit ein bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C₁-C₄-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

M eine mesogene Gruppe.

Weiter betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, welche Verbindungen der Formel I enthalten, sowie Zusammensetzungen, welche verfahrensgemäß erhältlich sind. Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Bedrucken und Beschichten von Gegenständen mit Verbindungen der Formel I, mit Zusammensetzungen, welche Verbindungen der Formel I enthalten oder mit Zusammensetzungen, welche verfahrensgemäß erhältlich sind sowie solcherart bedruckte oder beschichtete Gegenstände. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Verbindungen oder Zusammensetzungen zur Herstellung optischer Bauelemente oder flüssigkristalliner Farbmittel, flüssigkristalline Farbmittel und wäßrige Emulsionen oder Dispersionen, ...

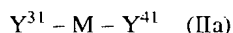
DE 197 16 822 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I oder Mischungen aus flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I

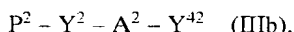
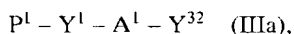


dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa

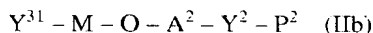


mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb



umsetzt oder

b) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb



mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umsetzt oder

c) eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umsetzt, und

d) gegebenenfalls die nach a) und/oder b) und/oder c) erhaltenen Verbindungen der Formel I oder die erhaltenen Mischungen der Verbindungen der Formel I in beliebigem Gewichtsverhältnis miteinander mischt, wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

P^1, P^2 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder reaktive Reste, über welche eine Polymerisation herbeigeführt werden kann
 Y^1, Y^2 chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$, $-CO-NR-$, $-NR-CO-$, $-O-CO-NR-$, $-NR-CO-O-$ oder $-NR-CO-NR-$,

R Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl,

A^1, A^2 Spacer mit ein bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Ethertfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nicht-benachbarte Imino- oder C_1-C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

M eine mesogene Gruppe,

$Y^{31}, Y^{41} -OH, -O^\ominus$,

Y^{32}, Y^{42} eine austretende Gruppe.

Weiterhin betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, welche Verbindungen der Formel I sowie gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten, Verfahren zur Erzeugung von Beschichtungen aus den verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen und deren Mischungen, gegebenenfalls jeweils in Mischung mit weiteren Zusätzen, sowie aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Gegenstände, welche nach diesem Verfahren beschichtet sind.

Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung der verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen und deren Mischungen, gegebenenfalls jeweils in Mischung mit weiteren Zusätzen, sowie der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für die Herstellung optischer Bauelemente und flüssigkristalliner Farbstoffe, solche flüssigkristallinen Farbstoffe und wäßrige Emulsionen oder Dispersionen, welche verfahrensgemäß hergestellte Verbindungen und deren Mischungen, gegebenenfalls jeweils in Mischung mit weiteren Zusätzen, und erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten, und Pigmente, welche durch Polymerisation der verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen und deren Mischungen, gegebenenfalls jeweils in Mischung mit weiteren Zusätzen, und der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhältlich sind, wobei die spätere Pigmentgröße und -form entweder vor der Polymerisation durch geeignete Verfahren oder durch an die Polymerisation anschließende Zerkleinerung eingestellt wird.

Aus der Literatur sind zahlreiche Synthesewege zur Herstellung polymerisierbarer, flüssigkristalliner Verbindungen bekannt. Meist erfolgt der Aufbau dieser Substanzen von "außen" nach "innen", d. h. es wird die mesogene Gruppe M erst im letzten Syntheseschritt aus Precursorverbindungen aufgebaut, welche die für die gewünschten Eigenschaften des Zielprodukts benötigten reaktiven oder auch nichtreaktiven (möglicherweise auch chiralen) Gruppen sowie Spacer-Einheiten bereits enthalten.

Da im Laufe solcher Synthesen meist mehrere Stufen durchlaufen werden und die Reaktionswege nicht immer zu eindeutigen und/oder reinen Zwischenprodukten führen, sind entweder aufwendige Reinigungsschritte an diesen Zwischenprodukten (oder auch dem Zielprodukt) nötig oder man nimmt eine Verunreinigung der Zielprodukte und damit eine unbefriedigende Kontrolle ihrer Eigenschaften in Kauf.

Eine elegantere Möglichkeit der Synthese besteht daher im Aufbau des Zielmoleküls von "innen" nach "außen", d. h. es wird in aufeinander folgenden Schritten ausgehend von der, die fertige mesogene Gruppe M enthaltenden Komponente das gewünschte Produkt aufgebaut. Diese Vorgehensweise beschreibt z. B. die Schrift WO 96/24647. Hier werden Dihydroxyverbindungen, welche die mesogene Gruppe M enthalten, mit "Spacer-Verbindungen" zu den entsprechenden Diethern und diese dann in einem weiteren Schritt zu den Zielprodukten mit den gewünschten Endgruppen umgesetzt.

In der Schrift WO 96/24647 werden auch Mischungen der darin beschriebenen flüssigkristallinen Verbindungen angesprochen. Solche Mischungen sind deshalb interessant, weil sich der, häufig sehr enge, flüssigkristalline Phasenbereich von reinen flüssigkristallinen Verbindungen durch Mischung mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen ausweiten läßt. Jedoch muß auch in solchen Mischungen mit unerwünschten Nebenprodukten gerechnet werden.

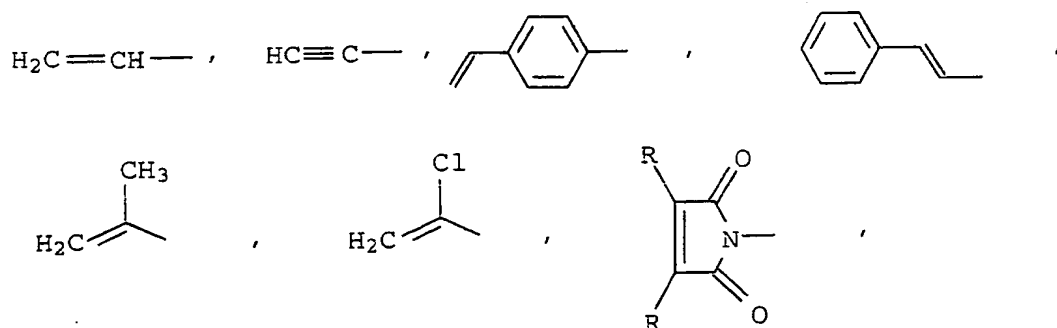
In der Schrift WO 96/04351 wird die Herstellung flüssigkristalliner Mischungen durch die Umsetzung von einer (mehreren) reaktiven Vorstufe(n) mit mehreren Verbindungen (mindestens einer Verbindung), welche die Spacer-Einheit sowie die reaktive oder unreaktive Endgruppe tragen (trägt), beschrieben. Hauptaugenmerk liegt hierbei auf dem Aufbau der mesogenen Gruppe in einem der letzten Reaktionsschritte.

Vorteilhaft an den in dem Schrift WO 96/24647 und WO 96/04351 beschriebenen Herstellungsweisen ist, daß die Mischungen nicht erst durch Mischen der flüssigkristallinen Reinkomponenten hergestellt werden müssen, sondern als Produkte dieser Herstellungsverfahren resultieren. Durch die Umsetzung der Reaktionskomponenten in den vorgegebenen Mischungsverhältnissen ist jedoch das Verhältnis der resultierenden Mischungskomponenten zueinander fixiert.

Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I oder Mischungen solcher Verbindungen in hoher Reinheit, mit wenigen Syntheseschritten und damit sowohl zeit- als auch kostengünstig durch das eingangs beschriebene erfindungsgemäße Verfahren in vorteilhafter Weise gelingt. Weiter zeichnen sich viele der verfahrensgemäß hergestellten Mischungen durch eine (erwünschte) große flüssigkristalline Phasenbreite aus. Darüber hinaus läßt sich durch Abmischen mehrerer erfindungsgemäß hergestellter Verbindungen oder Mischungen das Verhältnis der Komponenten zueinander in der resultierenden Gesamtmischung beliebig einstellen.

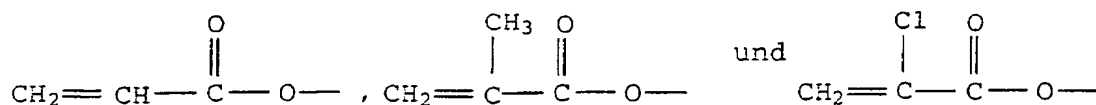
Als reaktive Reste P^1 und P^2 , über welche eine Polymerisation herbeigeführt werden kann, können in den Verbindungen der Formel I alle dem Fachmann geläufigen Reste verwendet werden.

Bevorzugte reaktive Reste P^1 und P^2 sind dabei



wobei die Reste R hier für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen und gleich oder verschieden sein können.

Besonders bevorzugte polymerisierbare Gruppen P^1 und P^2 sind diejenigen, welche der radikalischen Polymerisation zugänglich sind, also besonders die olefinisch ungesättigten Gruppen, und unter diesen haben in Kombination mit Y^1 bzw. Y^2 die Gruppen

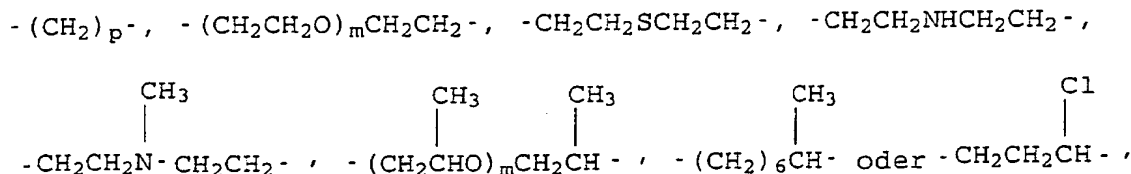


besondere Bedeutung.

Als unreaktive Reste P^1 und P^2 können Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl oder t-Butyl eingesetzt werden. Diese genannten Alkyl-Reste können natürlich ebenfalls für die vorher bei den bevorzugten reaktiven Resten P^1 und P^2 erwähnten Reste R als auch für die bei der Definition der Gruppen Y^1 und Y^2 erwähnten Reste R stehen.

Als Spacer A^1 und A^2 kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 12 C-Atome und bestehen aus vorwiegend linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette, z. B. durch nicht benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Imino- oder Alkyliminogruppen wie beispielsweise Methyliminogruppen, unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl und Ethyl in Betracht.

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:



wobei

m für 1 bis 3 und p für 1 bis 12 steht.

Als Reste M können alle bekannten mesogenen Gruppen dienen. Insbesondere kommen Gruppen der Formel Ia

$(-T-Y^5)_r-T-$ Ia

in Betracht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

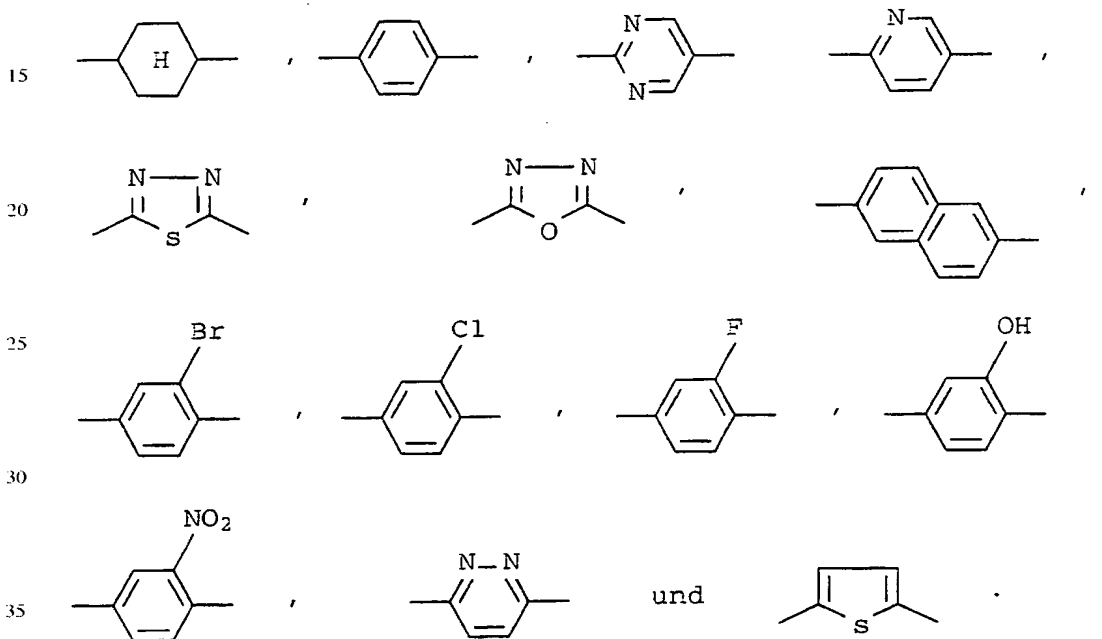
T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,

5 Y^5 Gruppen der Definition für Y^1 und Y^2 oder $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$ oder $-N=N-$,
r 0, 1, 2 oder 3,

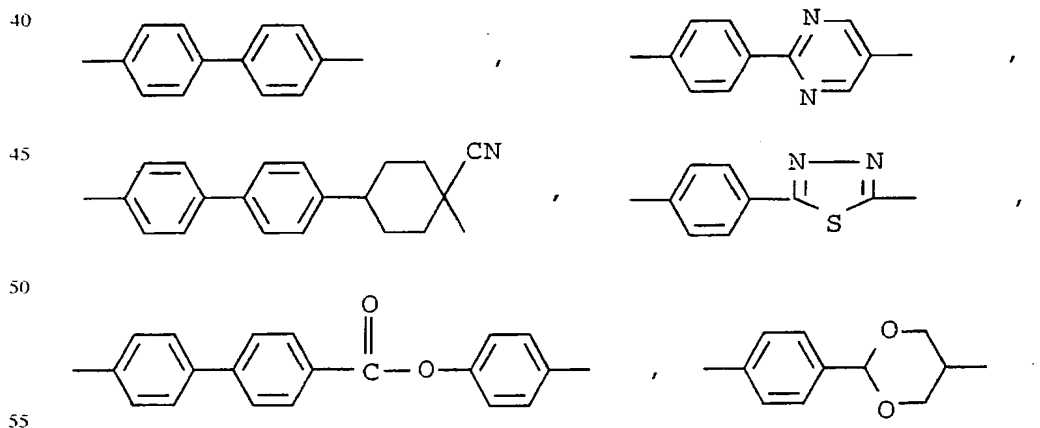
wobei im Falle $r > 0$ sowohl die Reste T als auch die Gruppen Y^5 jeweils untereinander gleich oder verschieden sein können.

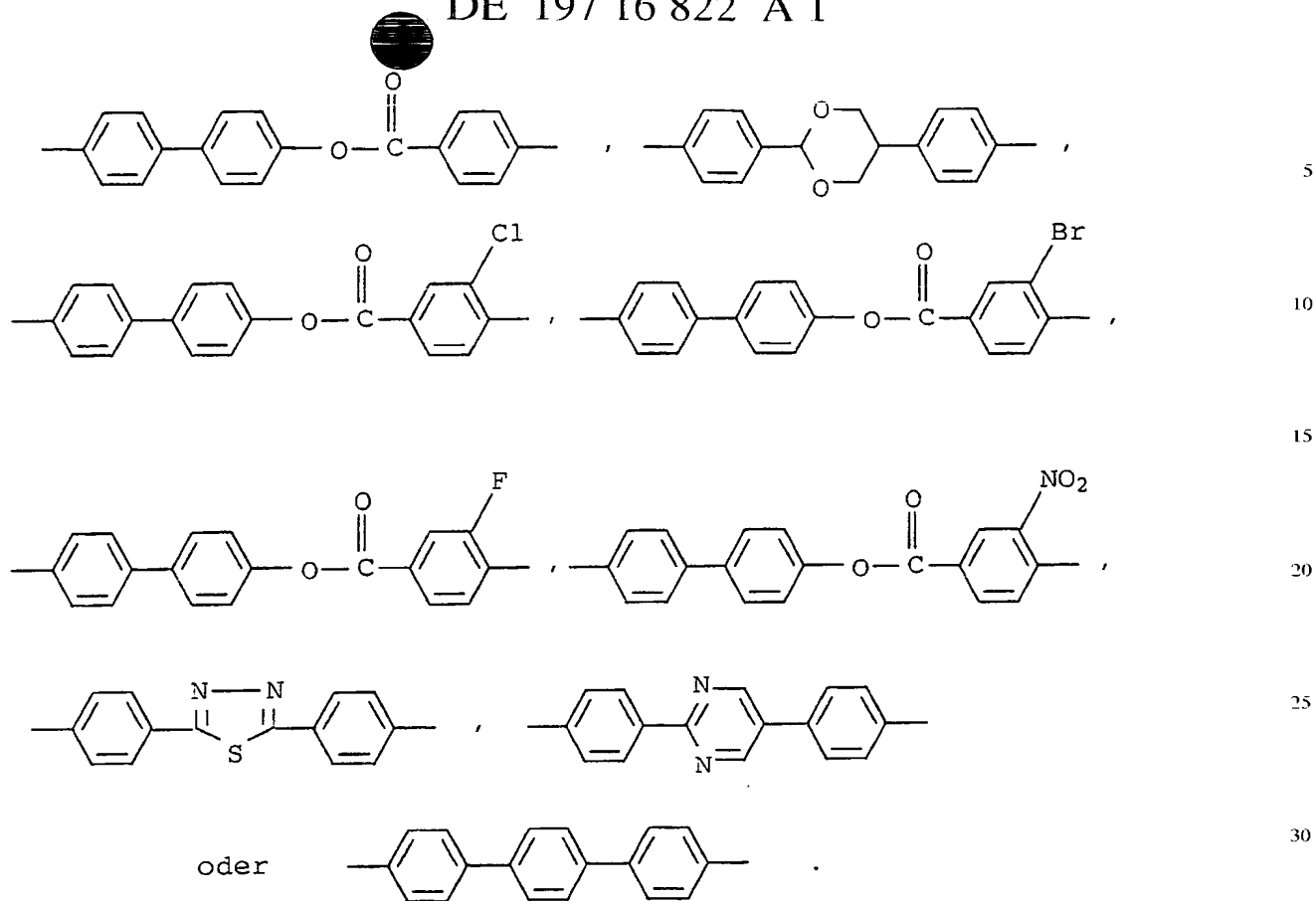
Vorzugsweise ist r gleich 1 oder 2.

10 Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T sind:

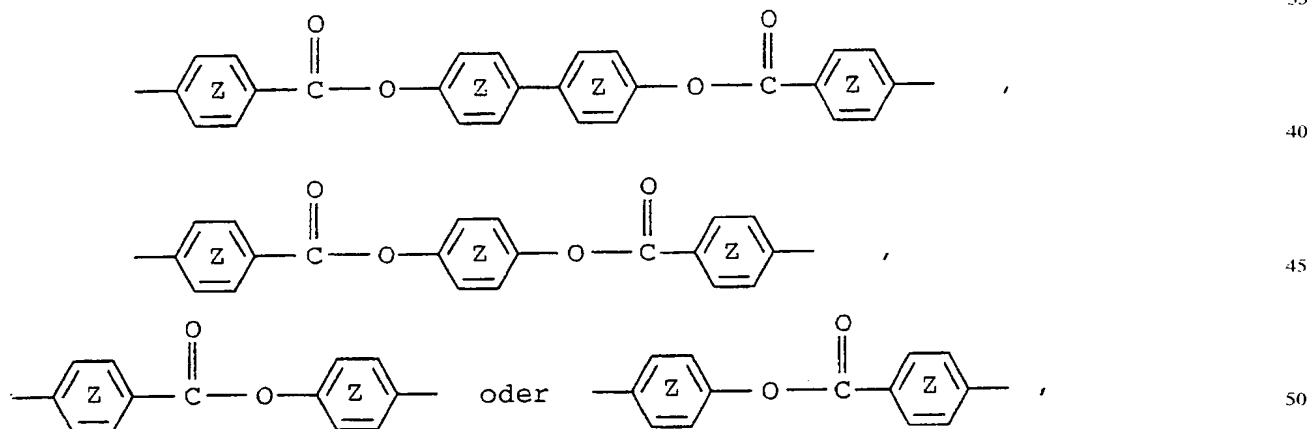


Bevorzugt als mesogene Gruppen M sind z. B.:





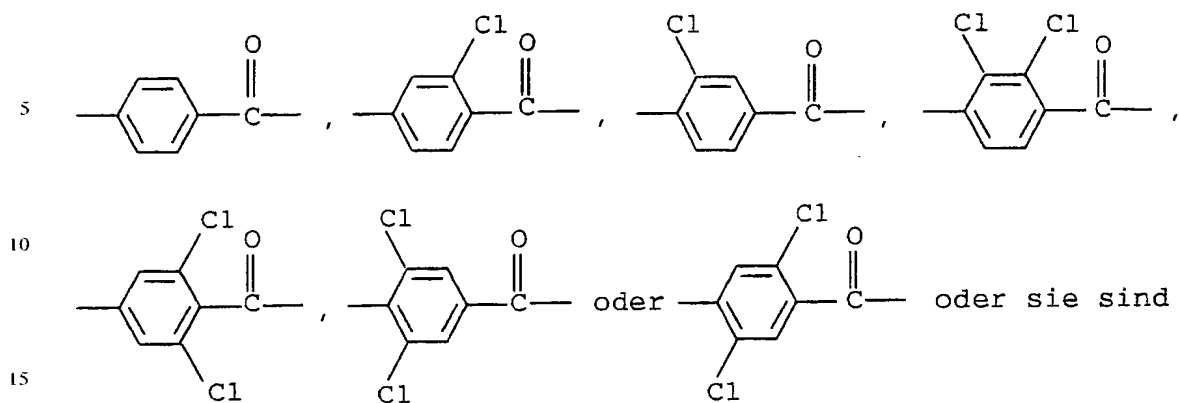
Besonders bevorzugt sind mesogene Gruppen M der folgenden Formeln



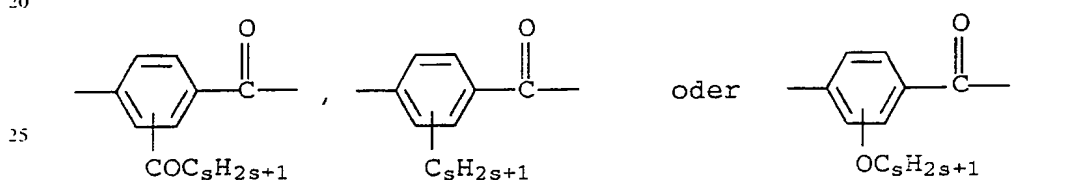
wobei jeder Ring Z bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann: Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_{20} -Monoalkylaminocarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyloxy, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl-amino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Nitro.

Bevorzugte Substituenten für die aromatischen Ringe sind neben Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Formyl und Hydroxy vor allem kurzkettige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, t-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonyl-amino- und Monoalkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen enthalten.

Die äußeren Benzolringe der besonders bevorzugten Gruppen M haben vorzugsweise folgende Substitutionsmuster:

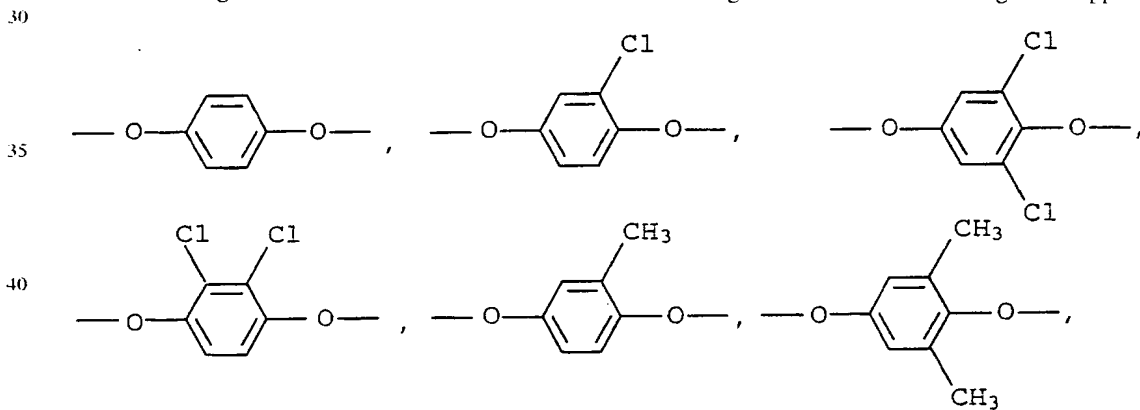


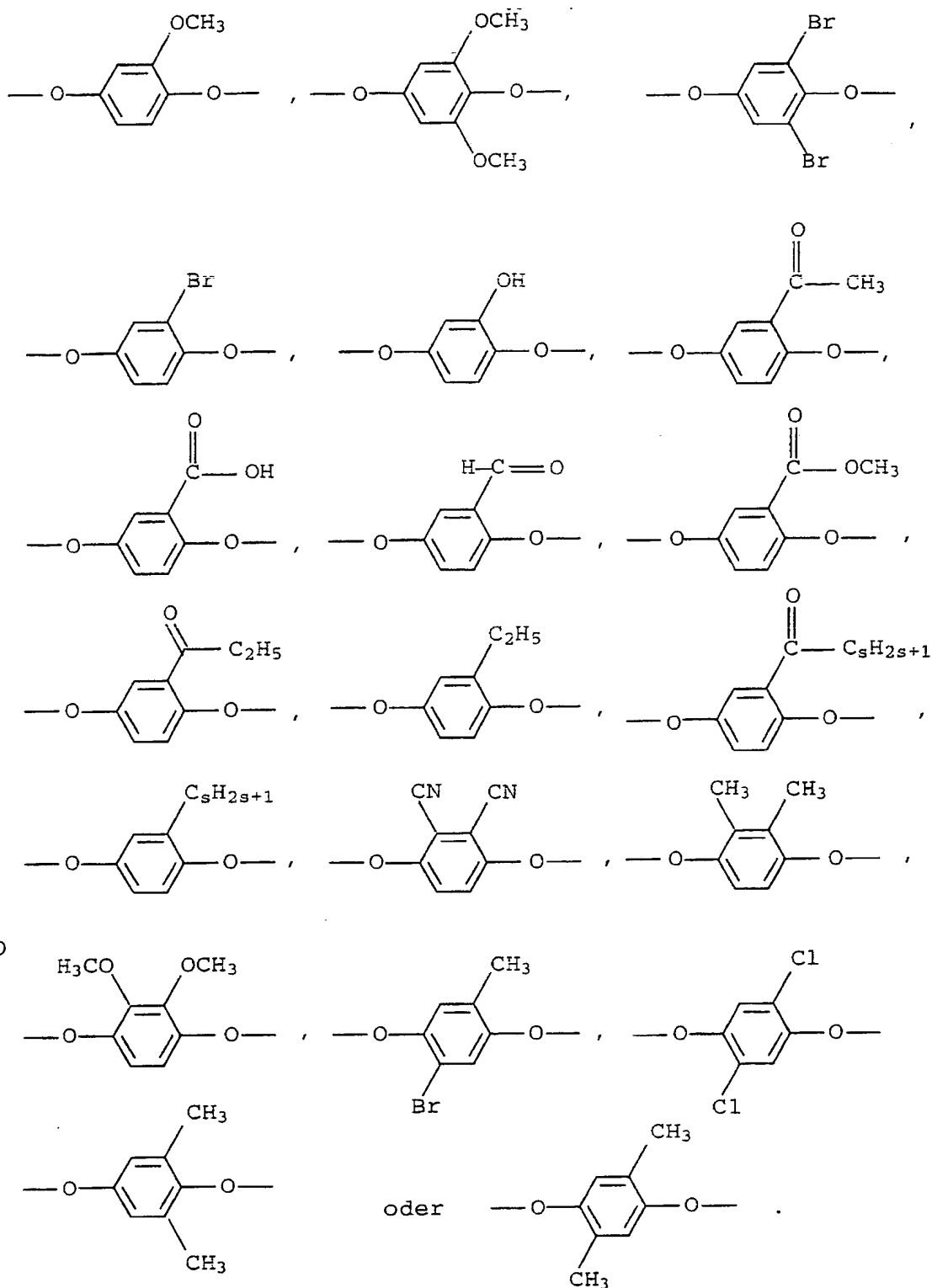
analog mit F, Br, CH₃, OCH₃, CHO, COCH₃, OCOCH₃ oder CN anstelle von Cl substituiert, wobei die Substituenten auch gemischt vorliegen können. Ferner sind die Strukturen



zu nennen, bei denen s 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

Die bevorzugten Substitutionsmuster des mittleren Benzolrings der besonders bevorzugten Gruppen M sind

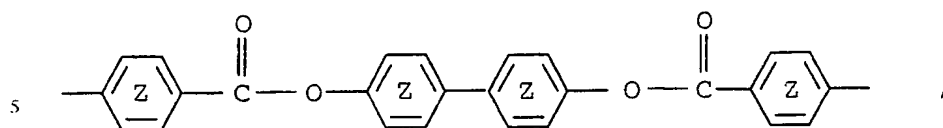




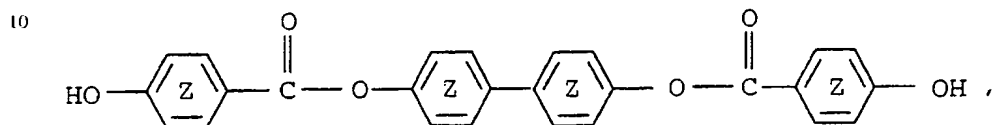
Für technische Anwendungen, beispielsweise im Druckbereich, ist oft die Einstellung einer gewünschten Viskosität von Bedeutung. 60

Es können daher auch Mischungen von Verbindungen I mit unterschiedlichen mesogenen Gruppen M u. a. zu diesem Zweck hergestellt werden. Solche Mischungen besitzen meist eine gegenüber den reinen Mischungskomponenten geänderte Viskosität.

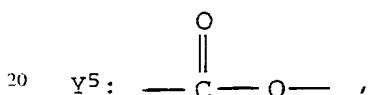
In den verfahrensgemäß hergestellten Mischungen der Verbindungen I sowie den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nicht nur z. B. "vierkernige", gegebenenfalls an den Ringen Z substituierte, mesogene Gruppen M der Formel 65



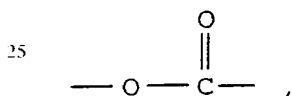
entsprechend einer verfahrensgemäß einzusetzenden Verbindung



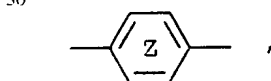
15 oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion vorliegen, wobei in Formel Ia zu setzen ist für



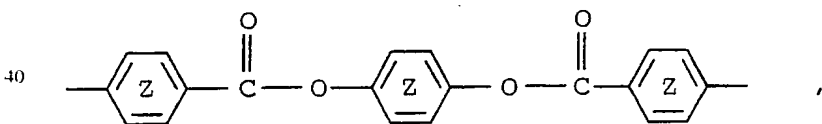
eine chemische Einfachbindung bzw.



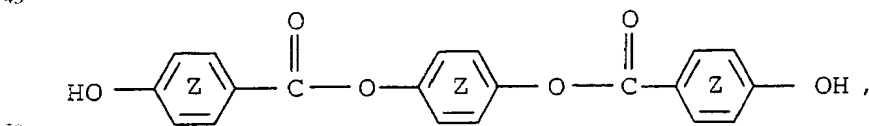
T: vier Reste



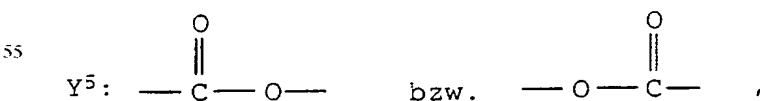
35 r: gleich 3,
sondern z. B. auch "dreikernige", gegebenenfalls an den Ringen Z substituierte, mesogene Gruppen M der Formel



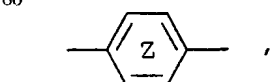
entsprechend einer verfahrensgemäß einzusetzenden Verbindung



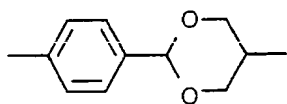
50 oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion vorliegen, wobei in Formel Ia zu setzen ist für



T: drei Reste

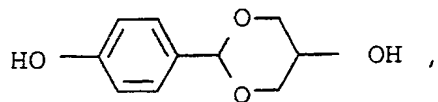


65 r: gleich 2,
oder z. B. auch "zweikernige" Gruppen M der Formeln



5

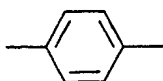
entsprechend einer verfahrensgemäß einzusetzenden Verbindung



10

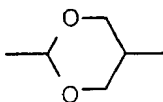
oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion, wobei in Formel Ia zu setzen ist für
YS: eine chemische Einfachbindung,
T: unterschiedliche Reste

15



20

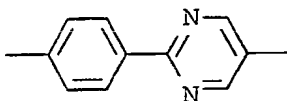
(ungesättigt isocyclisch)
und



25

(gesättigt heterocyclisch),
r: gleich 1,
oder z. B.

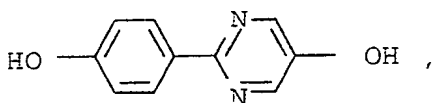
30



35

entsprechend einer verfahrensgemäß einzusetzenden Verbindung

40



45

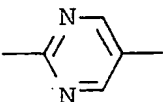
oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion, wobei in Formel Ia zu setzen ist für
Y³: eine chemische Einfachbindung,
T: unterschiedliche Reste



50

(ungesättigt isocyclisch)
und

55

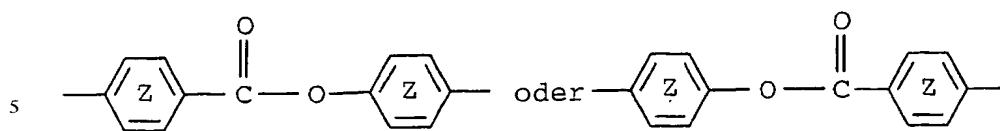


60

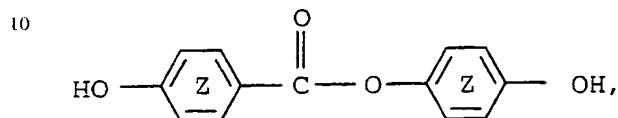
(ungesättigt heterocyclisch),
r: gleich 1.

Besonders bevorzugte "zweikernige" mesogene Gruppen M sind dabei die Fragmente

65



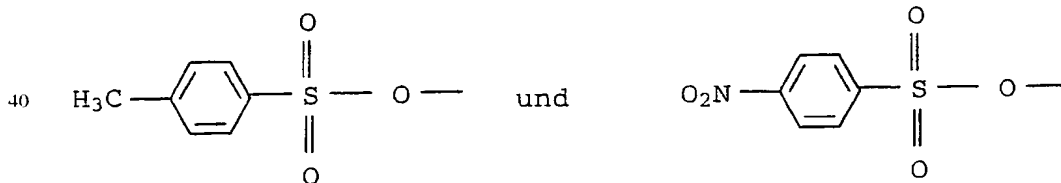
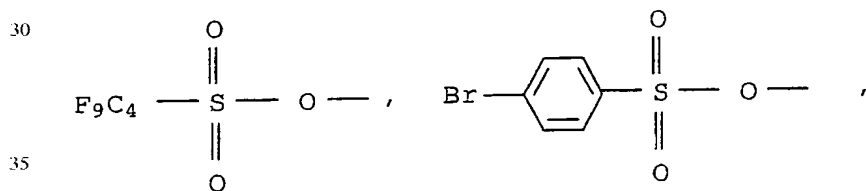
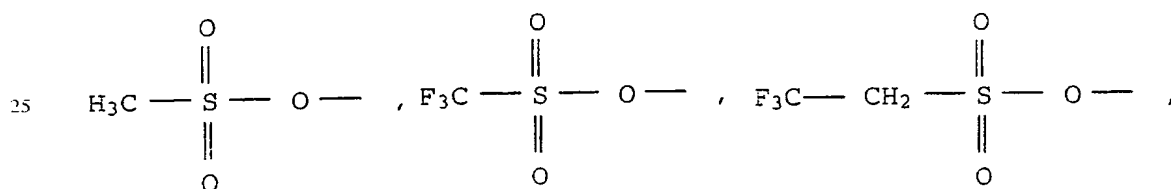
entsprechend der einzusetzenden Verbindung



15 oder dem entsprechenden Mono- oder Dianion, welche zusätzlich noch an den aromatischen Ringen Z, wie vorstehend beschrieben, substituiert sein können.

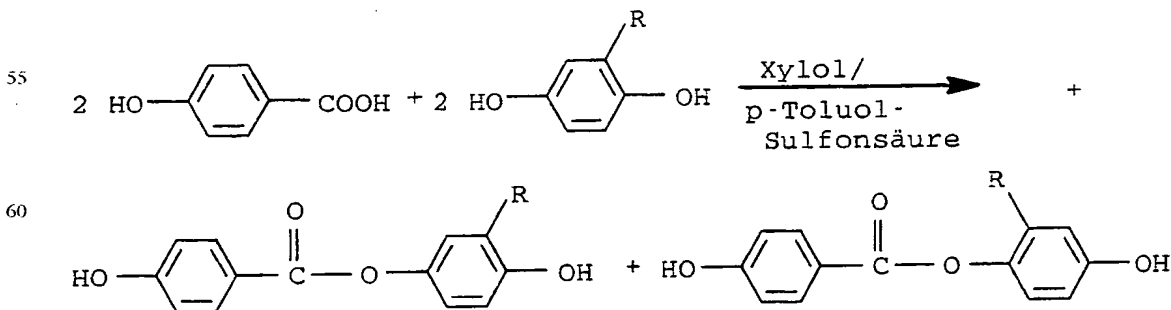
Als austretende Gruppen Y^{32} , Y^{42} können alle dem Fachmann bekannten Gruppen fungieren. Bevorzugt werden hier eingesetzt Halogene, besonders bevorzugt Cl und Br. Weiter werden bevorzugt aliphatische oder aromatische Sulfonsäurederivate eingesetzt, sowie die teilweise oder vollständig durch Fluor substituierten aliphatischen Sulfonsäurederivate.

20 Beispiele hierfür sind

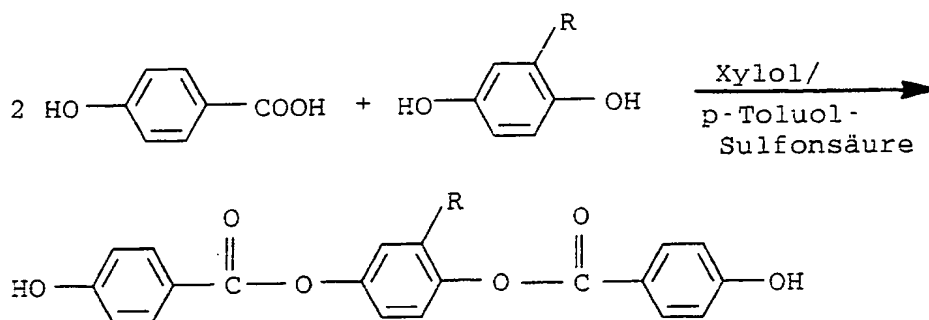


45 Für die verfahrensgemäße Herstellung der Verbindungen I oder deren Mischungen werden in vorteilhafter Weise Mesogendiole eingesetzt, deren mesogene Gruppe M der Formel Ia entspricht und worin Y^5 für -COO- oder -OOC- steht. Der Aufbau dieser Mesogendiole erfolgt in der Regel über azeotrope Veresterung. So läßt sich beispielsweise, wie auch aus der Literatur bekannt, aus p-Hydroxybenzoesäure und (substituiertem) Hydrochinon unter Zugabe von Xylol als Schleppmittel und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator entsprechend nachfolgender Gleichungen und abhängig von den

50 eingesetzten Molverhältnissen entweder eine Mischung von "zweikernigen" Mesogendiolen (Gleichung 1):



65 oder ein "dreikerniges" Mesogendiol (Gleichung 2):
Gleichung 2:



herstellen. Die Reste R entsprechen dabei in ihrer Bedeutung den Substituenten der weiter oben angesprochenen Ringe Z der besonders bevorzugten mesogenen Gruppen M. Ist R in Gleichung 1 gleichbedeutend mit Wasserstoff, so sind die beiden resultierenden "zweikernigen" Mesogendiole natürlich chemisch identisch.

Als Schleppmittel können neben Xylol auch Toluol und andere höhersiedende Aromaten oder auch Mischungen solcher Kohlenwasserstoffe, die etwa unter den Namen Solvesso® oder auch Aromatic® kommerziell erhältlich sind, eingesetzt werden.

Neben p-Toluolsulfonsäure können auch die dem weiter oben beschriebenen bevorzugten Abgangsgruppen Y³² und Y⁴² zugrundeliegenden Säuren vorzugsweise in reiner Form oder als konzentrierte wäßrige Lösung eingesetzt werden. Weiter kann man auch konzentrierte Schwefelsäure, Borsäure oder eine Mischung aus diesen beiden Säuren vorteilhaft verwenden.

Das Verhältnis von Edukten zu Schleppmittel ist unkritisch. Üblicherweise setzt man jedoch auf 100 g der Edukte etwa 200 bis 350 und des Schleppmittels ein.

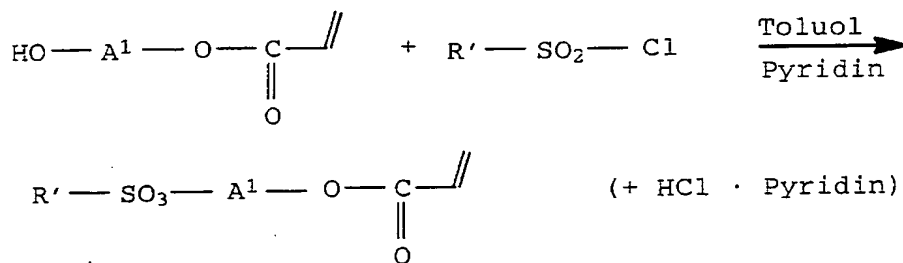
Die Menge des eingesetzten Katalysators beläuft sich auf etwa 1 bis 10 g bezogen auf 100 g der eingesetzten Edukte.

Bevorzugt werden dabei Zugaben von 1,5 bis 4,5 g je 100 g Edukt.

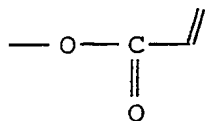
Der Reaktionsansatz, bestehend aus Edukten, Schleppmittel und Katalysator, wird mit Stickstoff inertisiert, erhitzt und unter Rücklauf erhitzt, wobei das Wasser als azeotrope Mischung mit dem Schleppmittel vollständig ausgekristallisiert wird. Dabei liegen die Umsetzungsschauern normalerweise bei 4 bis 12 Stunden. Diese Zeiten hängen jedoch von den Mengen und der chemischen Natur der eingesetzten Edukte und des eingesetzten Schleppmittels sowie den Mengen und der Natur des sauren Katalysators ab und können daher im Einzelfall unter- oder überschritten werden. Nach beendeter Veresterung wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und das kristalline Rohprodukt nach dem Absaugen mit weiterem Schleppmittel oder, wenn höhere Reinheiten gewünscht sind, mit Lösungsmitteln wie z. B. Methanol oder Ethanol oder auch deren Mischungen mit Wasser nachgewaschen. Alternativ läßt sich das überschüssige Schleppmittel auch durch Wasserdampfdestillation, gegebenenfalls unter Zugabe eines handelsüblichen Entschäumers, abtrennen und das feste Produkt durch Filtration aus Wasser isolieren. Ähnliche Synthesen solcher Mesogendiole sind bereits andernorts beschrieben (z. B. Kongas et al., Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 30, S. 462-463 (1989) und Müller et al., DE-A 36 22 611).

Werden als austretende Gruppen Y³², Y⁴² der Verbindungen IIIa und IIIb Sulfonatgruppen verwenden, die sich von aliphatischen gegebenenfalls teil- oder perfluorierten oder aromatischen Sulfonsäurederivaten ableiten, so wird zur Herstellung der Verbindungen IIIa und IIIb vorzugsweise von Hydroxyverbindungen und den Säurechloriden der Sulfonsäurederivate ausgegangen. Die nachfolgende Umsetzung soll dies am Beispiel von Hydroxyalkylacrylaten erläutern (Gleichung 3), von welchen viele Vertreter kommerziell leicht verfügbar sind.

Gleichung 3:



R' bezeichnet hierbei einen Rest, der sich beispielsweise aus den bereits weiter oben angeführten bevorzugten Sulfonatresten ableitet. A¹ besitzt die Bedeutung wie in Formel IIIa definiert, -Y¹-P¹ entspricht hierbei der Gruppierung

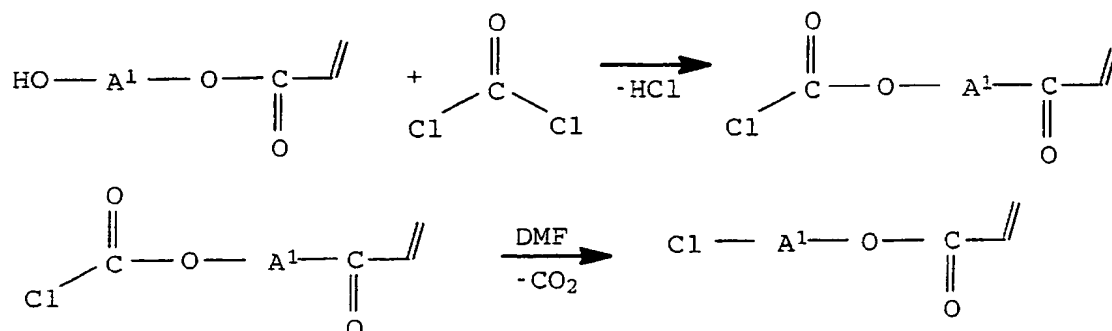


Das Lösungsmittel Toluol kann auch durch andere Solventien, wie z. B. Methylenchlorid oder Ether, ersetzt werden. Neben Pyridin kommen als Hilfsbasen weitere tertiäre Amine, wie z. B. N,N-Dimethylcyclohexylamin, Trimethyl- oder

Triethylamin, aber auch Al¹ oder Erdalkalicarbonat- oder Hydrogencarbonat in Frage, wobei hier die Kaliumsalze bevorzugt Einsatz finden. Auch Mischungen solcher organischen und anorganischen Basen lassen sich verwenden.

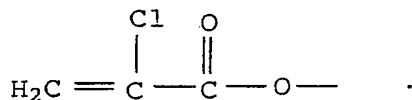
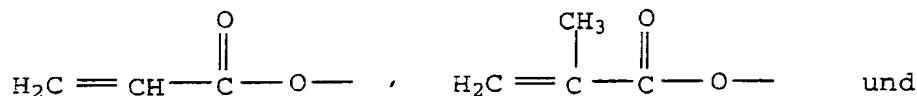
Ein eleganter Weg, um in Hydroxyacrylaten die OH-Gruppe in Chlorid als austretende Gruppe Y³² oder Y⁴² zu überführen, besteht in der Umsetzung der Hydroxyverbindungen mit Phosgen zu den intermediären Chlorformiaten, die sich unter Zugabe von katalytischen Mengen von Dimethylformamid unter CO₂-Abspaltung zu den Chloracrylaten zersetzen (Gleichung 4):

Gleichung 4:



Hierbei bilden sich in der Regel als Nebenprodukte in einem Anteil von unter 40 mol-% auch die entsprechenden Verbindungen, in welchen eine Addition des HCl an die Vinylgruppe des Acrylatrestes erfolgte. Dies ist jedoch nicht weiter störend, da im Laufe der weiteren verfahrensgemäßen Umsetzung wieder HCl unter Rückbildung der Vinylgruppe eliminiert wird.

Zur verfahrensgemäßen Umsetzung der Mesogendiole IIa oder/und IIb werden besonders bevorzugt Verbindungen IIIa und/oder IIIb eingesetzt, in welchen die reaktiven Reste P¹ oder P² zusammen mit den Gruppen Y¹ oder Y² die nachfolgenden Gruppierungen bilden:



Die Veretherung der Verbindungen IIa oder/und IIb mit den Verbindungen IIIa und/oder IIIb zu den Zielverbindungen erfolgt dabei üblicherweise unter den Bedingungen der Williamson'schen Ethersynthese. Als Basen werden hierbei bevorzugt Alkali- und Erdalkalicarbonat eingesetzt, wobei Na₂CO₃ und K₂CO₃ sowie CaCO₃ besonders bevorzugt Verwendung finden. Im Falle der bevorzugten Mesogendiole sowie der besonders bevorzugten Reaktionspartner, in welchen die Gruppen y⁵ sowie y¹ und y² jeweils entsprechend -COO- oder -OOC- sind, bleiben die vorliegenden Benzoe- sowie Acrylsäureestergruppierungen überraschenderweise intakt, während diese Gruppen bei Verwendung von Basen wie NaOH oder KOH partiell oder auch vollständig, abhängig u. a. von der Wasser- und Laugenmenge, gespalten werden.

Zur Katalyse der Veretherungsreaktion können Alkalibromide oder -iodide sowie Tetraalkylammoniumbromide oder -iodide zugegeben werden, wobei in ersterem Fall Kaliumbromid oder Kaliumiodid, in letzterem Fall Tetrabutylammoniumbromid oder Tetrabutylammoniumiodid vorzugsweise Verwendung finden.

Als Lösungsmittel sind beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-pyrrolidon oder auch Dimethylsulfoxid geeignet, wobei Dimethylformamid bevorzugt Einsatz findet.

Die Temperaturen während der erfindungsgemäßen Umsetzungen liegen in der Regel bei 70 bis 110°C, die Reaktionsdauern belaufen sich üblicherweise auf 4 bis 24 Stunden, wobei die angegebenen Temperaturbereiche und Zeitintervalle im Einzelfall auch unter- oder überschritten werden können.

Werden besonders reine Produkte gewünscht, so ist es vorteilhaft, die Veretherungsreaktion unter inerter Atmosphäre, beispielsweise Stickstoffatmosphäre, durchzuführen. Hierbei lassen sich oxidative Nebenreaktionen, insbesondere an den Mesogendiolen, unterbinden.

Ein Zusatz von Radikalfängern, wie z. B. kommerziell erhältliche Nitroxylverbindungen oder auch Phenolderivate, verhindert bei Einsatz von acrylatgruppenhaltigen Verbindungen der Formeln IIIa und/oder IIIb, besonders bei der Aufarbeitung, die vorzeitige Polymerisation der Zielverbindungen.

Während die Aktivität von Phenolderivaten bei Gegenwart von Sauerstoff in der Regel erhöht wird, sind Nitroxylverbindungen auch unter inerter Atmosphäre wirksam, weshalb sie in diesem Fall auch bevorzugt Verwendung finden.

Natürlich kann man gewünschtenfalls auch bei der Herstellung der Mesogendiole bereits unter inerten Bedingungen arbeiten. Der Einsatz von Radikalfängern ist dann zwar nicht vonnöten, kann jedoch erfolgen, wenn sich die Veretherungsreaktion im Sinne einer Eintopfreaktion anschließt. Wie oben bereits erwähnt, wird man unter inerten Bedingungen dann bevorzugt z. B. Nitroxylverbindungen zugeben.

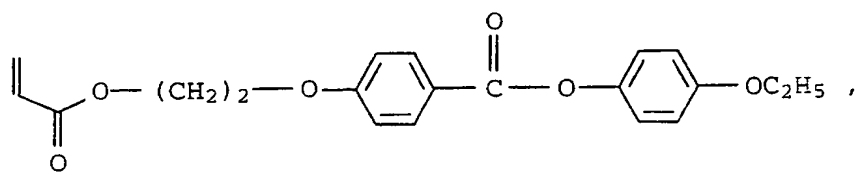
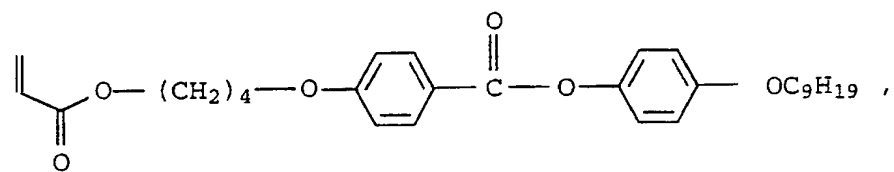
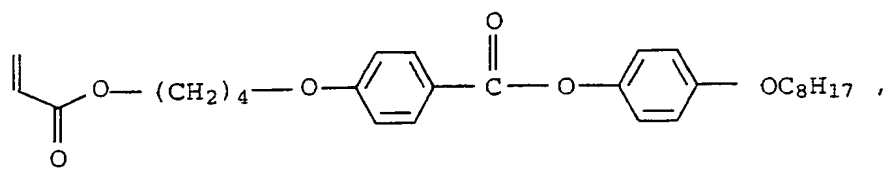
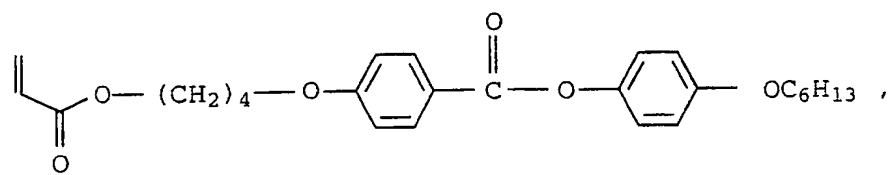
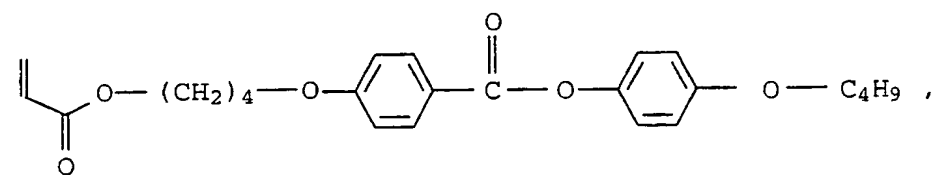
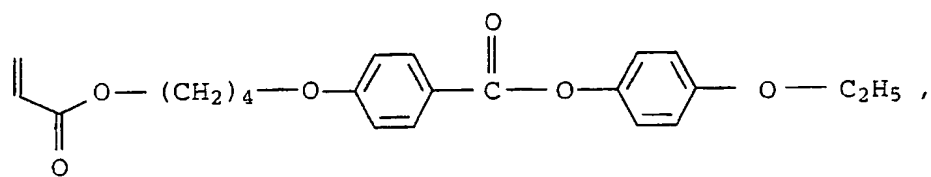
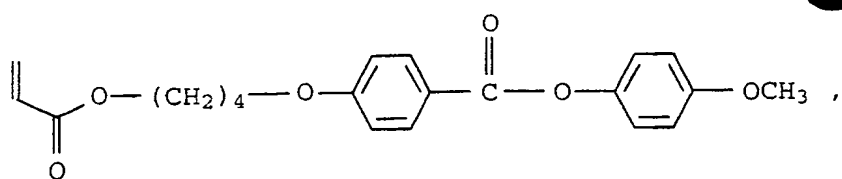
Im Falle von relativ unreaktiven Ausgangsverbindungen der Formeln IIa und/oder IIb sowie IIIa und/oder IIIb kann es

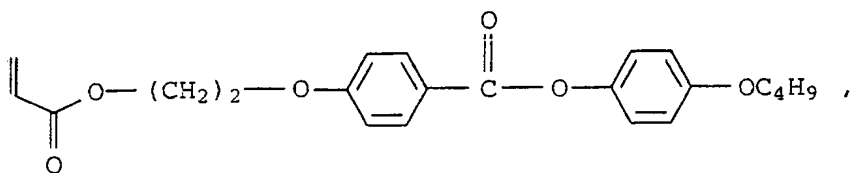
sinnvoll sein, mit zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten wie beispielsweise Wasser und CH_2Cl_2 zu arbeiten. Verbindung IIIa und/oder IIIb besitzen in diesem Fall vorzugsweise als austretende Gruppe Y^{32} respektive y^{42} ein Halogen, besonders bevorzugt Cl oder Br und liegt daher praktisch ausschließlich in der organischen Phase vor. Werden anorganische oder stark ionische, organische Basen verwendet, Beispiele hierfür sind K_2CO_3 oder Tetraalkylammoniumhydroxide wie Tetramethyl- oder Tetraethylammoniumhydroxid, so befinden sich diese im Gegensatz dazu fast ausschließlich in der wäßrigen Phase. Bei Zugabe des Mesogendiols wird dieses in sein Mono- oder Dianion überführt, welches in der organischen Phase zwar nur in geringem Maße löslich ist, wegen seiner geringeren Solvation aber eine höhere Nucleophilie aufweist und daher mit der darin gelösten Halogenverbindung, ohne mit dem Basenanion konkurrieren zu müssen, abreagieren kann.

Weiter werden erfindungsgemäß Zusammensetzungen beansprucht, welche

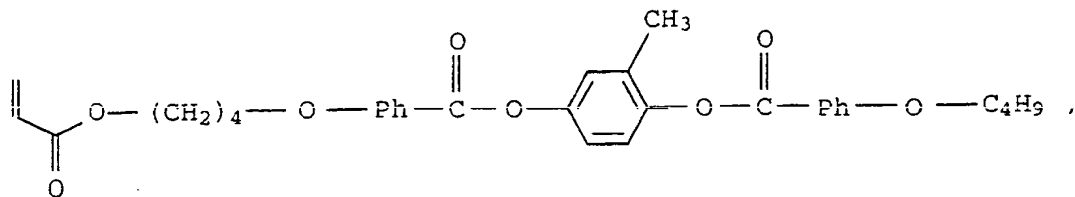
- (i) Verbindungen der allgemeinen Formel I, wobei in mindestens einer Verbindung mindestens einer der Reste P^1 oder P^2 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist, und
- (ii) gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten.

Flüssigkristalline Verbindungen sowie Mischungen aus flüssigkristallinen Verbindungen, welche den Verbindungen der Formel I entsprechen, jedoch an beiden Molekülen reaktive Endgruppen besitzen, sind beispielsweise aus WO 95/22586, WO 95/24454 und WO 96/24647 bekannt. Durch Anteile von einfach oder zweifach mit Resten P^1 , P^2 gleich Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl terminierten Verbindungen I in den obigen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich deren Eigenschaften, wie z. B. die flüssigkristalline Phasenbreite oder Viskosität, den jeweiligen Erfordernissen anpassen. Weiter werden dadurch auch die Eigenschaften der aus solchen Zusammensetzungen erhaltenen Polymere beeinflusst. So läßt sich z. B. deren Härte, Elastizität, Glastemperatur sowie Flüssigkeits- und Gasdurchlässigkeit aufgrund des geänderten Vernetzungsgrades variieren. Beispiele für einfach unreaktive (oder äquivalent dazu einfach reaktive) Komponenten (i) sind

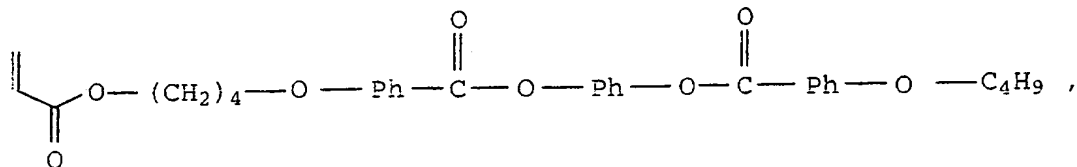




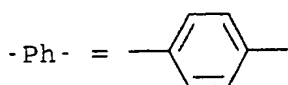
5



10



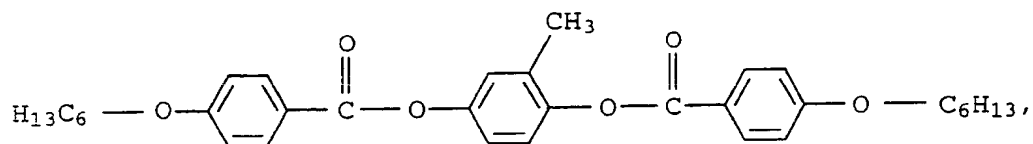
15



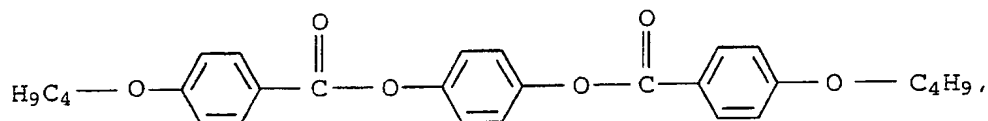
25

Beispiele für zweifach unreaktive Verbindungen der Formel I, welche ebenfalls als Komponente (i) der erfindungsge-
mäßigen Zusammensetzungen vorliegen können, sind

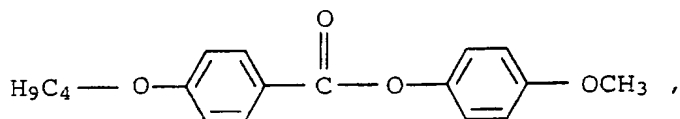
30



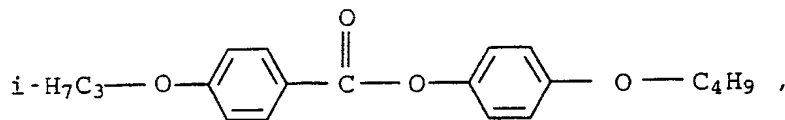
35



40



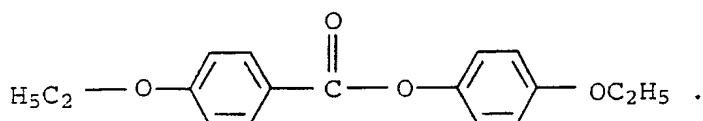
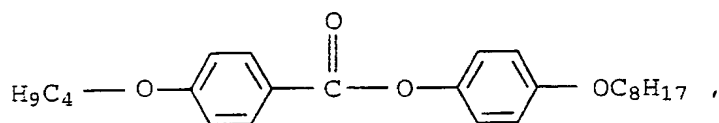
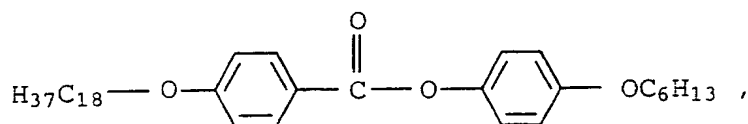
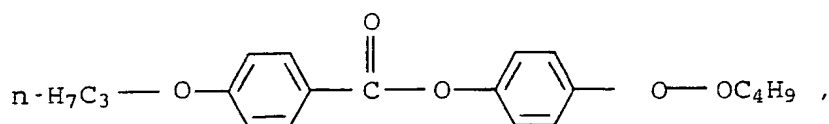
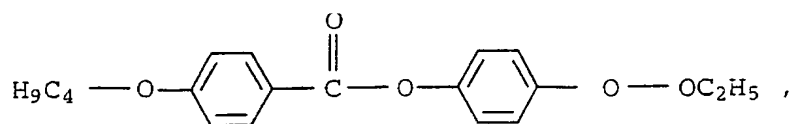
45



55

60

65



35 Natürlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, in welchen in mindestens einer Verbindung der Komponente (i) mindestens einer der Reste P^1 , P^2 gleich Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet, auch Verbindungen mit unterschiedlichen mesogenen Gruppen M besitzen.

40 Erfindungsgemäß werden auch Zusammensetzungen beansprucht, die dadurch erhältlich sind, daß man

(iii) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umsetzt oder

eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umsetzt oder

45 eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umsetzt,

mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle jeweils mindestens einer der Reste P^1 oder P^2 der Formeln IIIa und IIIb Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist, und

50 (iv) den aus (iii) resultierenden Verbindungen der Formel I oder Mischungen von Verbindungen der Formel I gegebenenfalls weitere Zusätze zugebt.

Die solchermaßen erhältliche Komponente (iii) der erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzung kann man dabei als eine spezielle Komponente (i) der entsprechenden erfindungsgemäßen Zusammensetzung betrachten, in welcher bestimmte Verbindungen der Formel I sowohl hinsichtlich ihrer Identität als auch ihres Mischungsverhältnisses zueinander in festgelegter Weise vorliegen.

Durch das Verhältnis der Ausgangsverbindungen der Formeln IIa und/oder IIb sowie IIIa oder/und IIIb zueinander ist die Identität und das Verhältnis der Verbindungen der Formel I zueinander in der Komponente (iii) definiert.

Die nachfolgenden Erläuterungen sollen dies exemplarisch anhand der Umsetzung eines Mesogendiols HO-M-OH , hier sind die Gruppen y^{31} und y^{41} der Verbindung der Formel IIa beide gleich OH, mit zwei verschiedenen Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb verdeutlichen.

60 Nimmt man an, daß die Reaktivitäten der Verbindungen IIIa und IIIb sowohl untereinander als auch gegenüber dem Diol HO-M-OH bzw. der entsprechenden Monohydroxyzwischenstufe (einfach substituiertes Mesogendiol) vergleichbar sind, was natürlich exakt nur gilt, wenn Y^{32} und Y^{42} , A^1 und A^2 sowie Y^1 und Y^2 jeweils gleich sind, so läßt sich die (ideale, statistische) Verteilung der verschiedenen Verbindungen der Formel I ermitteln. Zur Vereinfachung sei an dieser Stelle definiert:



Mesogendiol

Y³² eine Verbindung IIIa (P¹-Y¹-A¹-Y³²) mit nicht näher spezifiziertem reaktivem Rest P¹

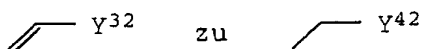
5

Y⁴² eine Verbindung IIb (P²-Y²-A²-Y⁴²) mit nicht näher spezifiziertem unreaktivem Rest P²

10

15

Durch Umsetzung des Diols mit einer Mischung der Verbindungen IIIa und IIb im Molverhältnis

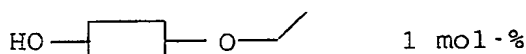


20

von beispielsweise 99 : 1 erhält man im Idealfall nach der Erstsstitution folgende Verteilung

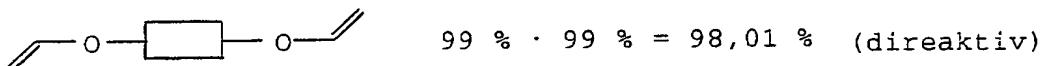


25

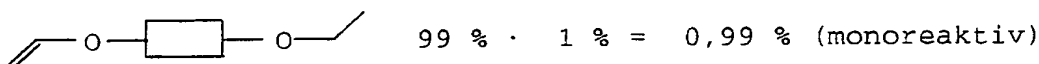
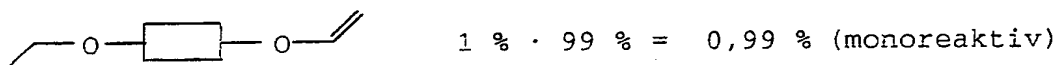


Jede dieser Zwischenverbindungen wird wiederum im obigen Verhältnis von 99 : 1 zweitsubstituiert, d. h.

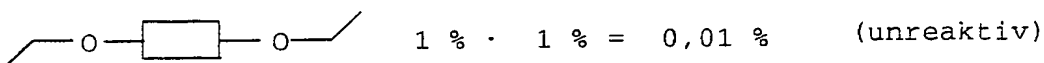
30



35



40



45

Sind die beiden gemischt substituierten Produkte gleich, d. h. ist das Mesogendiol symmetrisch, so ergibt sich ein Verhältnis von Verbindungen I von 98,01% direktiv : 1,98% (= 2 · 0,99%) monoreaktiv : 0,01% unreaktiv.

Analog erhält man für entsprechende Mischungen im Molverhältnis 20 : 80 bzw. 40 : 60 bzw. 50 : 50 ein Molverhältnis der Verbindungen I zueinander von 4% direktiv : 32% (= 2 · 16%) monoreaktiv : 64% unreaktiv bzw. 16% direktiv : 48% (= 2 · 24%) monoreaktiv : 36% unreaktiv bzw. 25% direktiv : 50% (= 2 · 25%) monoreaktiv : 25% unreaktiv.

50

Natürlich wird unter den üblichen Bedingungen der Ethersynthese das Mesogendiol, zumindest teilweise, als Mono- oder Dianion vorliegen. Es lassen sich neben komplexeren Mischungen von Verbindungen IIIa und IIb auch Mischungen mehrerer Mesogendiole einsetzen. Weiter können auch Mesogenmonoole der Formel HO-M-O-A²-Y²-P², hier ist Y³¹ der Formel IIb gleich OH, Verwendung finden. Falls gewünscht, können auch mehrere, auf solche Art erhaltene verschiedene Komponenten (iii) miteinander in beliebigem Verhältnis abgemischt und gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen (iv) versetzt werden.

55

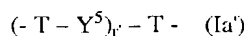
Bezeichnet die Gruppierung P²-Y²-A² eine niedere Alkylgruppe, wie beispielsweise Methyl, Ethyl oder Propyl, so erfolgt bevorzugt die Umsetzung nach Variante b: des erfindungsgemäßen Verfahrens, d. h. es wird mindestens eine Verbindung der Formel IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umgesetzt. Handelt es sich bei P²-Y²-A² um eine Alkylgruppe wie Butyl oder höhere Homologe, so wird bevorzugt nach Variante a) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgegangen, d. h. man setzt eine Verbindung der Formel IIa vorzugsweise mit z. B. Butylchlorid, Butylbromid u. a. um.

60

Weiter werden erfindungsgemäß beansprucht Zusammensetzungen, welche

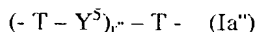
(v) mindestens eine Verbindung der Formel I, worin P¹ und P² reaktive Reste bedeuten und M für eine mesogene Gruppe der Formel Ia'

65



steht, und

mindestens eine Verbindung der Formel I, worin P^1 und P^2 reaktive Reste bedeuten und M für eine mesogene Gruppe der Formel Ia"



steht und

worin T und Y^5 die Bedeutung wie in Formel Ia und r' , r'' dieselbe Bedeutung wie r in Formel Ia besitzen,

mit der Maßgabe, daß r' und r'' voneinander verschiedene Werte annehmen, wenn die Reste T und Gruppen Y^5 der Formel Ia' identisch zu den Resten T und Gruppen Y^5 der Formel Ia" sind, und r' und r'' gleich sein können, wenn sich die Formeln Ia' und Ia" in mindestens einem Rest T oder einer Gruppe Y^5 voneinander unterscheiden, und (vi) gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten.

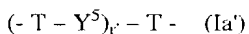
Weiterhin werden erfindungsgemäß auch Zusammensetzungen beansprucht, die dadurch erhältlich sind, daß man

(vii) mehrere Verbindungen der Formel IIa mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umsetzt oder

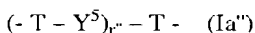
mehrere Verbindungen der Formel IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umsetzt oder

eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umsetzt,

mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle die Reste P^1 und P^2 jeweils reaktive Reste bedeuten und mindestens zwei unterschiedliche mesogene Gruppen M der Formeln Ia'



und Ia"



vorliegen, worin T und Y^5 die Bedeutung wie in Formel Ia und r' , r'' dieselbe Bedeutung wie r in Formel Ia besitzen, mit der Maßgabe, daß r' und r'' voneinander verschiedene Werte annehmen, wenn die Reste T und Gruppen Y^5 der Formel Ia' identisch zu den Resten T und Gruppen Y^5 der Formel Ia" sind, und r' und r'' gleich sein können, wenn

sich die Formeln Ia' und Ia" in mindestens einem Rest T oder einer Gruppe Y^5 voneinander unterscheiden, und (viii) den aus (vii) resultierenden Mischungen von Verbindungen der Formel I gegebenenfalls weitere Zusätze zugeibt.

In analoger Weise, wie bereits weiter oben erwähnt, kann man auch hier die Komponente (vii) der erhaltenen Zusammensetzung als spezielle Komponente (v) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ansehen.

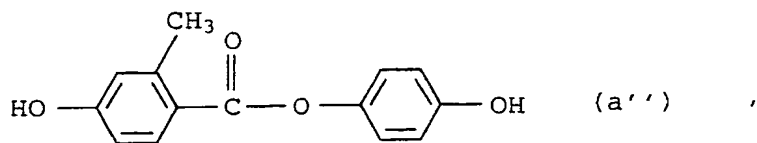
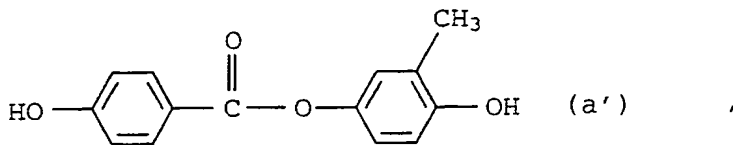
Diese erfindungsgemäßen sowie erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen enthalten nur direaktive Verbindungen i, also nur Verbindungen, in welchen beide Reste P^1 und P^2 gleiche oder unterschiedliche reaktive Gruppen darstellen, sowie mindestens zwei Verbindungen der Formel I, welche verschiedene mesogene Gruppen M besitzen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen der genaueren begrifflichen Definition dienen.

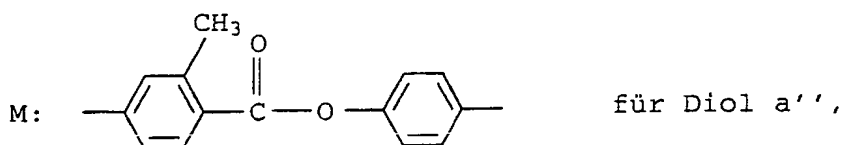
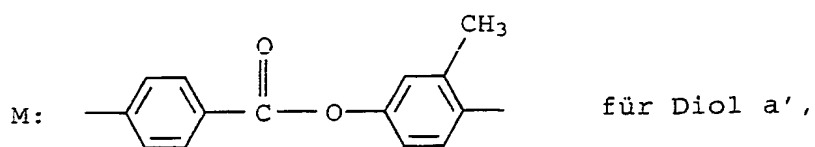
Beispiel a)

Identität und Nichtidentität mesogener Gruppen M

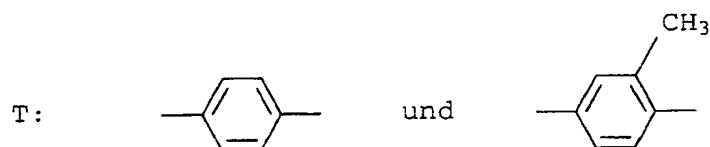
Betrachtet man die Mesogendiole der Formeln a' und a"



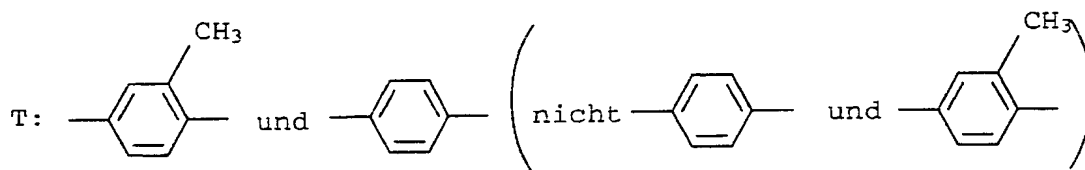
so haben darin die Variablen entsprechend der Formel IIa die Bedeutung: Y^{31} , Y^{42} : -OH für die Diole a' und a"



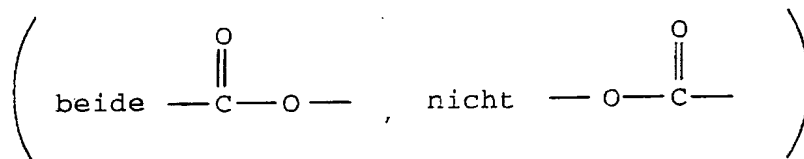
wobei für die mesogene Gruppe M des Diols a' die Variablen entsprechend der Formel Ia' wiederum bedeuten:
r': gleich 1



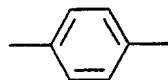
und für die mesogene Gruppe M des Diols a'' die Variablen entsprechend der Formel Ia'' bedeuten:
r': gleich 1



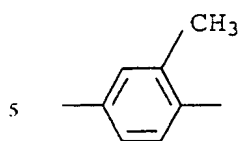
Die mesogenen Gruppen der Diole a' und a'' stimmen daher zwar in den Werten von r' und r'' (beide gleich 1) sowie der Bedeutung der Gruppen Y⁵



überein, unterscheiden sich aber in den Gruppen T dadurch, daß der in Formel a' links stehende "Kern" die Bedeutung



der rechts stehende "Kern" die Bedeutung



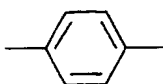
hat, während diese Abfolge in Formel a" vertauscht und entsprechend



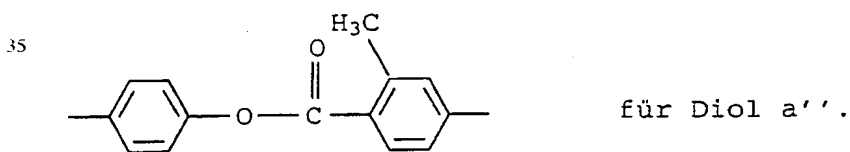
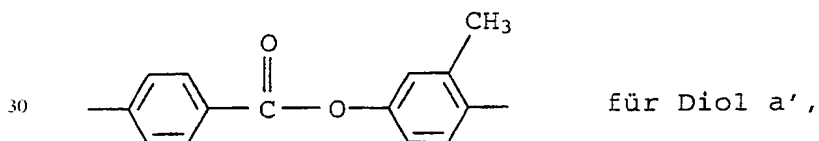
15

und

20

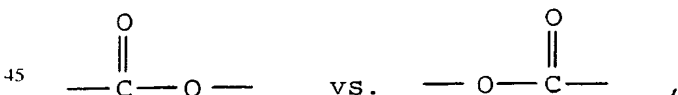


25 ist. Zeichnet man die Formel für die mesogene Gruppe des Diols a" in äquivalenter Weise um, so ergibt sich im Vergleich zum unveränderten Formelbild der mesogenen Gruppe des Diols a' folgendes Bild:

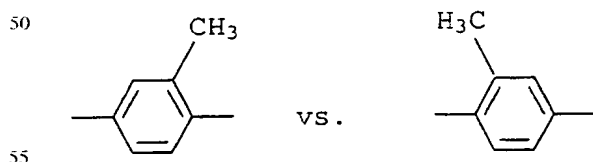


40

Die mesogenen Gruppen unterscheiden sich dann hinsichtlich der Gruppe Y⁵, also

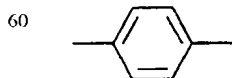


und des jeweils rechtsstehenden Restes T bzw. des jeweils rechts stehenden "Kerns", also



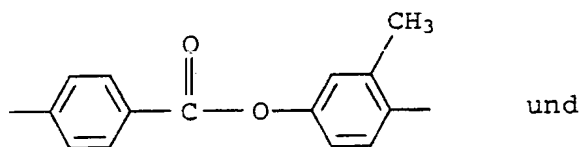
55

Übereinstimmung besteht dagegen im Wert von r' und r" (beide gleich 1) und des links stehenden Restes in beiden Fällen

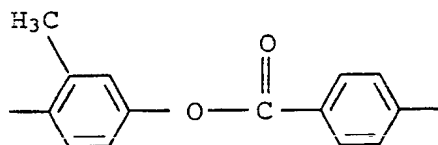


65 Als Resultat bleibt in beiden Fällen bestehen, daß sich die mesogenen Gruppen M der beiden Dirole a' und a", auch durch Umzeichnen der Formeln, nicht ineinander überführen lassen und somit nicht identisch sind.

Andererseits sind die mesogenen Gruppen



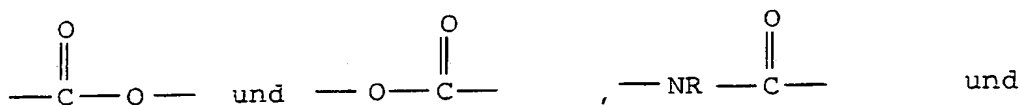
5



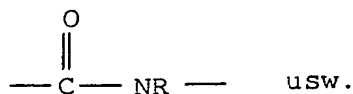
10

trotz scheinbarer Unterschiedlichkeit, identisch, was sich durch äquivalentes Umzeichnen eines Formelbildes leicht zeigen läßt. In der Definition der Gruppen Y^1 , Y^2 und Y^5 wurde dem durch Aufzählung von Gruppen wie

15



20



25

Rechnung getragen. Für die Beurteilung der Identität von mesogenen Gruppen im Sinne dieser Anmeldung muß daher immer eine mögliche Polarität der Reste T und Gruppen Y^1 , Y^2 , Y^5 sowie gegebenenfalls adäquates Umzeichnen der Formel/der Formeln der betrachteten Gruppen M beachtet werden.

30

Beispiel b)

Setzt man beispielsweise eine Mischung der oben gezeigten Mesogendiole a' und a'' im Verhältnis 50 Mol-% : 50 Mol-% mit einer stöchiometrischen Menge einer Mischung von Verbindungen der Formeln b' und b''

35



40

(P^1 - Y^1 - und P^2 - Y^2 - der Formeln IIIa und IIIb entsprechen dabei reaktiven Acrylat-Resten, A^1 und A^2 Spacern mit 4 bzw. 6 C-Atomen) im Verhältnis von ebenfalls 50 Mol-% : 50 Mol-% verfahrensgemäß um, so ergeben sich die folgenden Verbindungen (vorausgesetzt ist hier wiederum, daß die Reaktivitäten der Verbindungen b' und b'' jeweils untereinander und gegenüber den Mesogendiolen a' und a'' sowie den Monohydroxy-Zwischenprodukten vergleichbar sind):

45

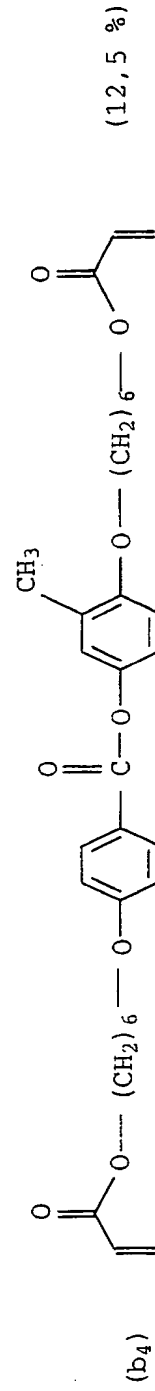
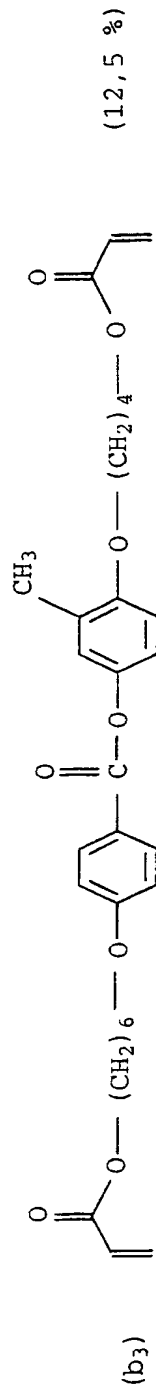
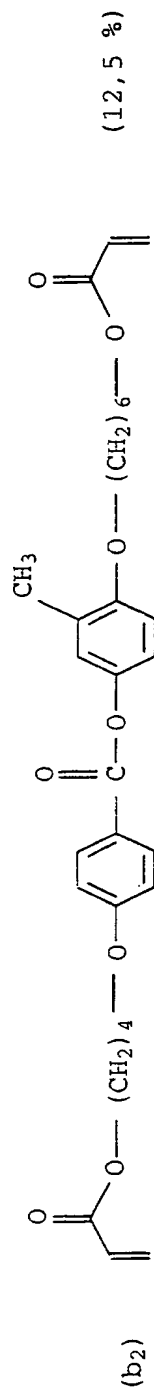
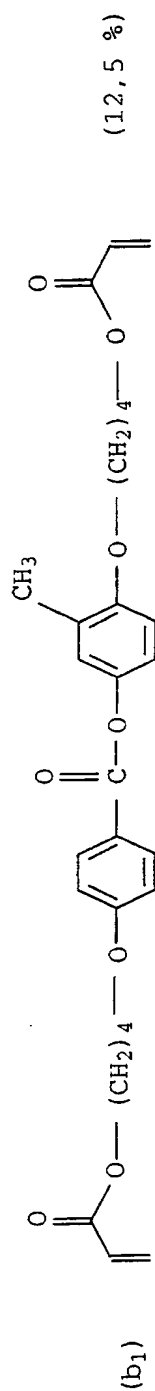
50

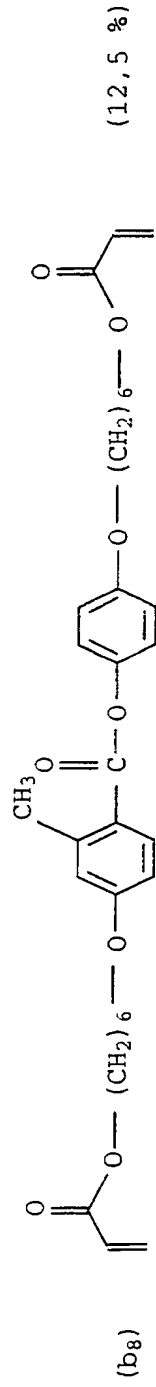
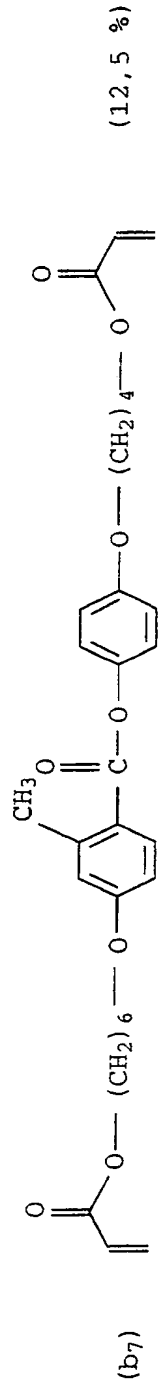
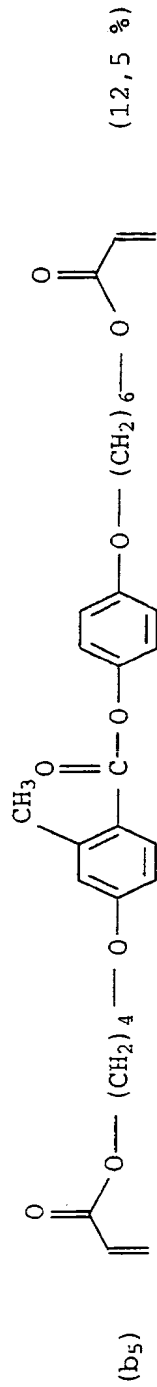
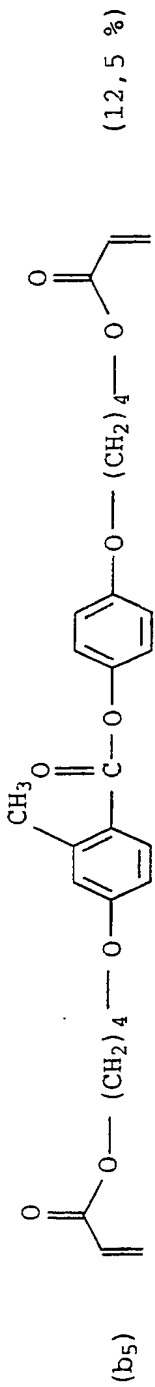
55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

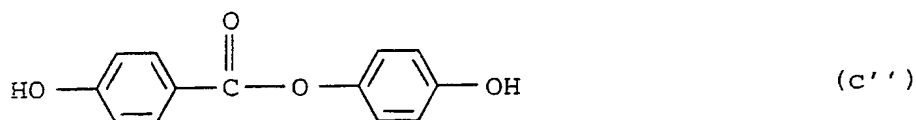
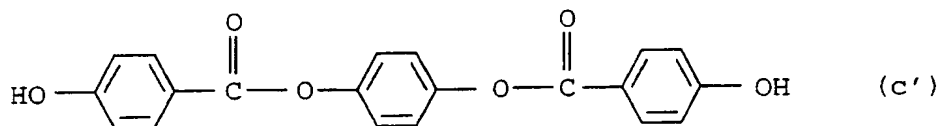




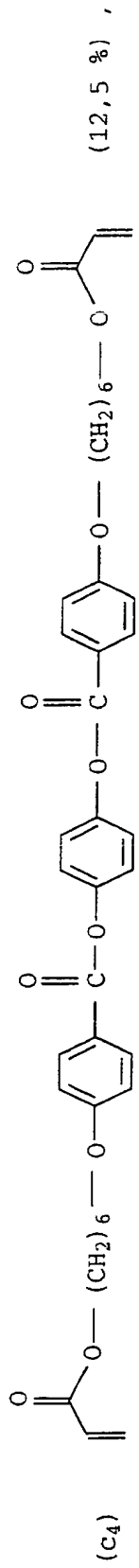
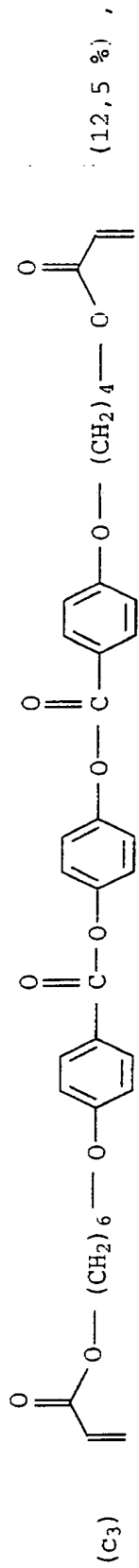
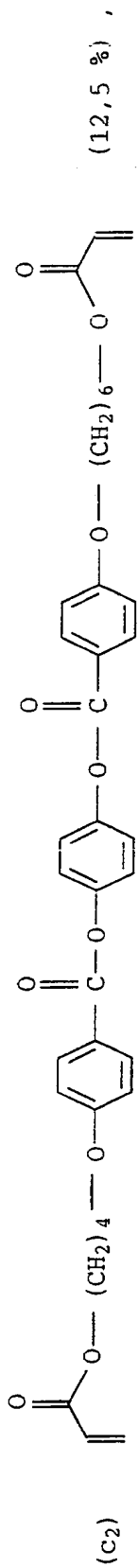
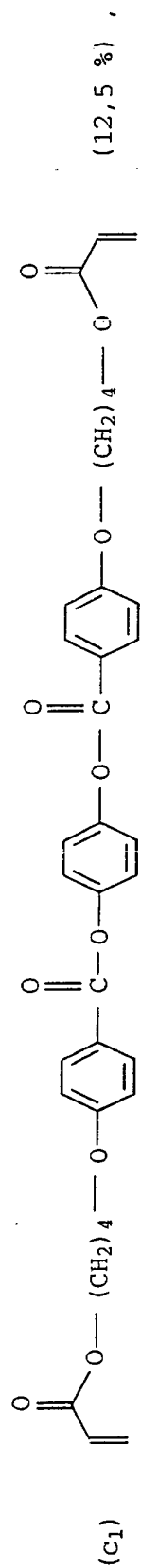
Während beispielsweise von Abmischung der reinen Verbindungen b_4 und b_8 in beliebigem Verhältnis eine Komponente (v) und, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen (vi), eine erfindungsgemäße Zusammensetzung bereitgestellt wird, ist, entsprechend der oben beschriebenen Umsetzung, Komponente (vii) einer erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzung durch das Spektrum der unterschiedlichen Produkte (hier beispielsweise Verbindungen b_1 bis b_8) sowie deren prozentualen Anteilen festgelegt. In Klammern sind hierbei hinter den Formeln der Verbindungen b_1 bis b_8 die theoretisch zu erwartenden prozentualen Anteile angegeben. Die tatsächlichen Anteile können natürlich aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Ausgangs- und Zwischenprodukte von diesen Werten abweichen.

Beispiel c)

Setzt man beispielsweise eine Mischung der Mesogendiole c' und c''



in einem Molverhältnis von 50% : 50% mit derselben Mischung der Verbindungen b' und b'' wie in Beispiel b) in stöchiometrischen Mengen um, so erhält man, unter den in Beispiel b) erwähnten Voraussetzungen, die folgenden Verbindungen:

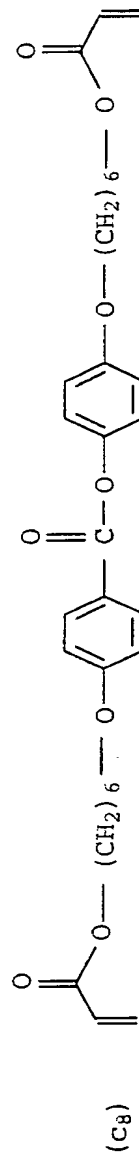
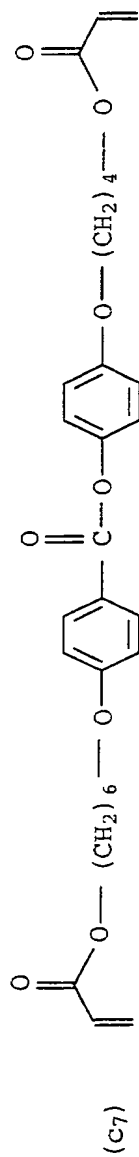
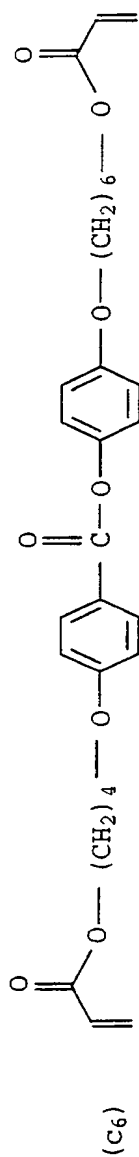
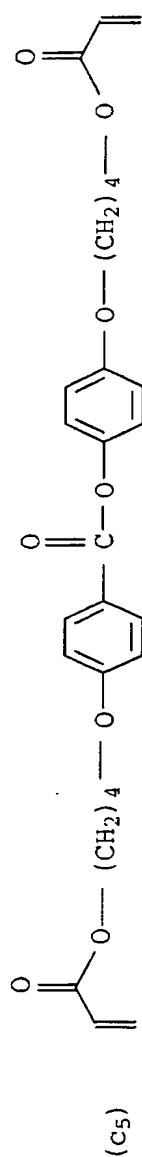


(12,5 %)

(12,5 %)

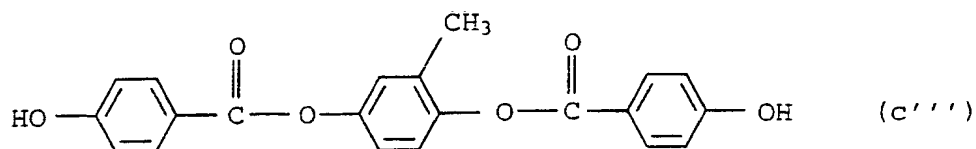
(12,5 %)

(12,5 %)

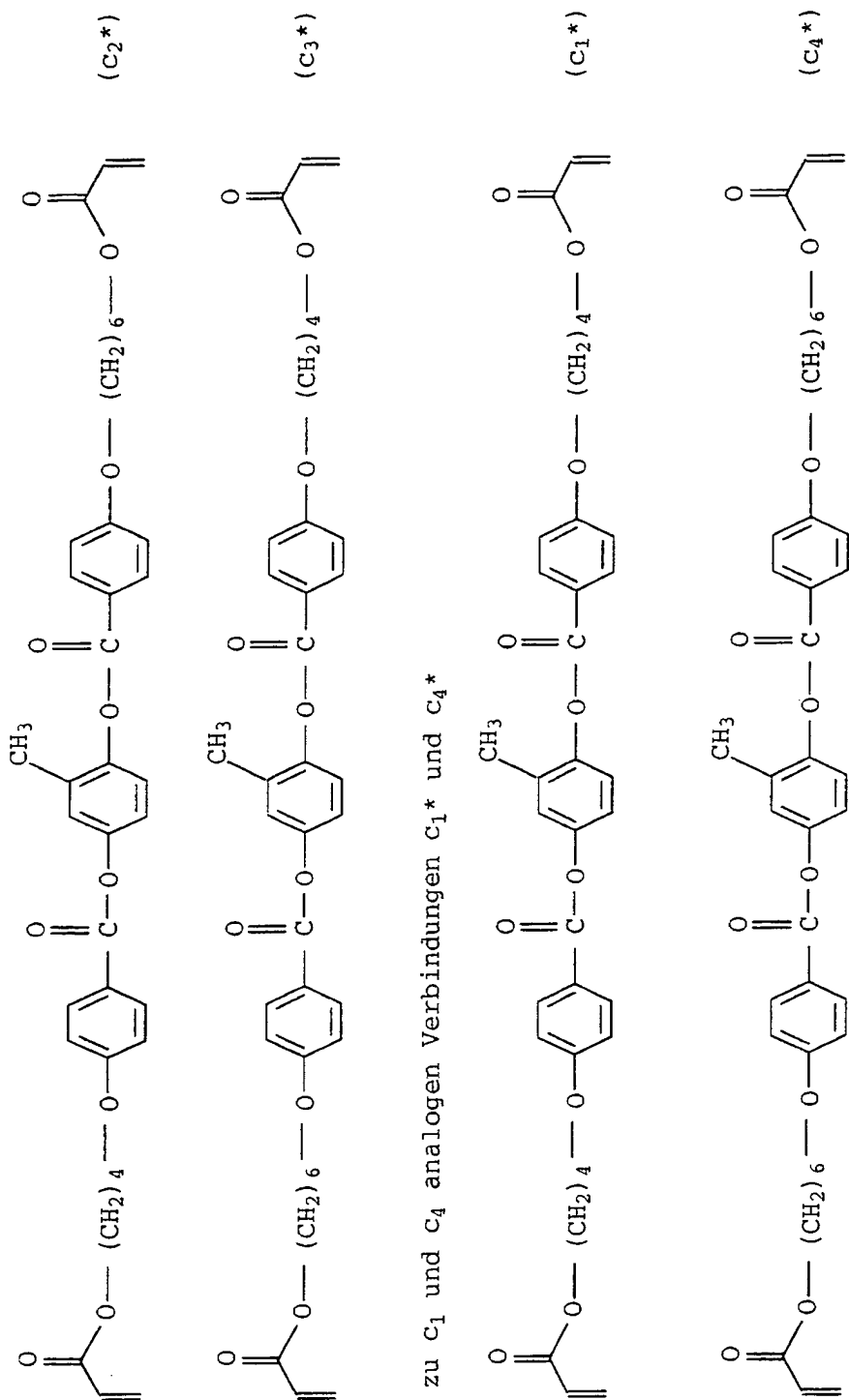


Hierbei ist zu beachten, daß die Verbindungen c_2 und c_3 , wegen der Symmetrie der mesogenen Gruppe M, identisch sind und somit nur sieben chemisch unterschiedliche Verbindungen (der Formel I) resultieren. Das theoretische Verhältnis dieser Verbindungen c_1 bis c_8 liegt daher bei $c_1 : (c_2+c_3) : c_4 : c_5 : c_6 : c_7 : c_8$ gleich 12,5% : 25% : 12,5% : 12,5% : 12,5% : 12,5% : 12,5%. Natürlich gilt bezüglich der Zahlenwerte dieses Verhältnisses auch hier das bereits oben Erwähnte.

Bei Ersatz des Mesogendiols c' durch ein unsymmetrisches Mesogendiol der Formel

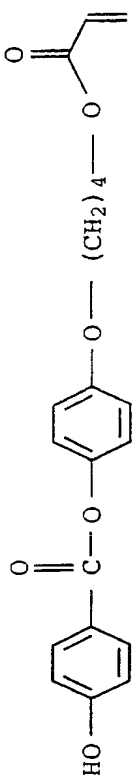
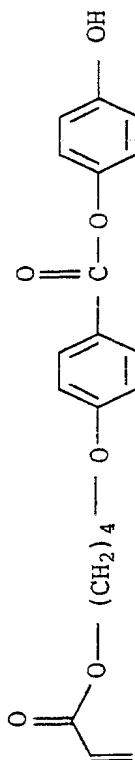
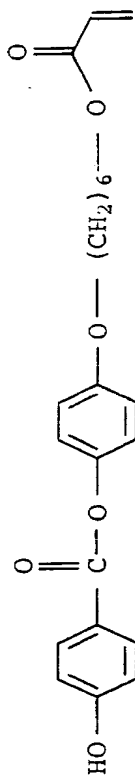
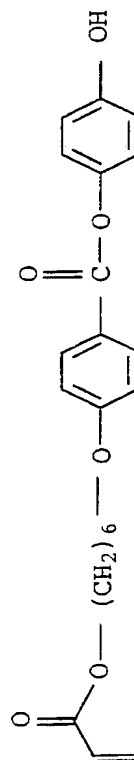


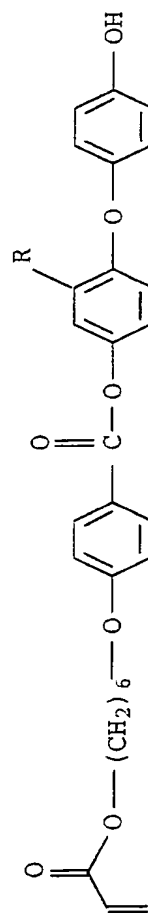
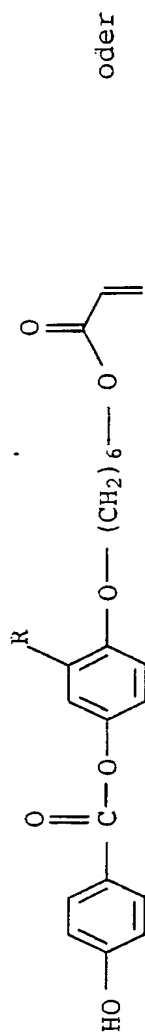
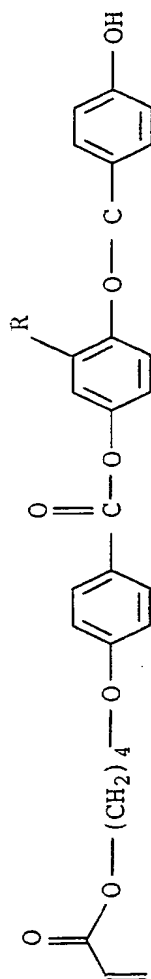
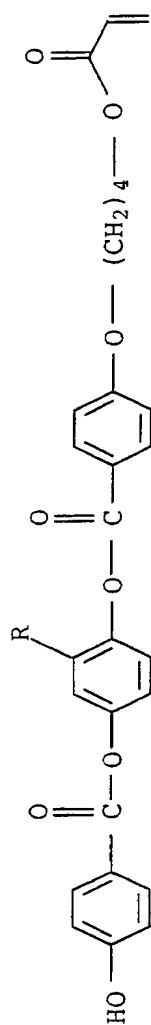
erhält man bei analoger Umsetzung anstelle der chemischen identischen Verbindungen c_2 und c_3 die chemisch unterschiedlichen Verbindungen c_2^* und c_3^*



neben den zu C_1 und C_4 analogen Verbindungen C_1^* und C_4^*

Wie auch bei den bereits weiter angesprochenen Zusammensetzungen, in welchen mindestens einer der Reste P^1 oder P^2 eine unreaktive Gruppe bedeutet, lassen sich auch hier komplexe Mischungen von Verbindungen IIIa und IIIb mit reaktiven Resten P^1 und P^2 einsetzen. Soll die Vielfalt der durch die Umsetzung von Mesogendiolen mit Verbindungen IIIa und/oder IIIb erhältlichen, direaktiven Verbindungen der Formel I gezielt eingeschränkt werden, kann es wünschenswert sein, ein monoreaktives Monool der Formel $HO-M-Y^2-A^2-P^2$ (Y^{31} in Formel IIb gleich OH, P^2 in Formel IIb ist ein reaktiver Rest) als Mesogen-Komponente oder auch Mischungen solcher monoreaktiven Monoole einzusetzen. Beispielsweise können dies Verbindungen, wie die nachfolgend aufgeführten Verbindungen d_1 bis d_8 oder auch Mischungen solcher Verbindungen sein.

(d₁)(d₂)(d₃)(d₄)



R hat dabei die Bedeutung der möglichen Substituenten der Ringe Z in den bereits oben beschriebenen besonders bevorzugten mesogenen Gruppen M. Die Verbindungen d₅ und d₆ sowie d₇ und d₈ sind natürlich für den Fall, daß R gleich Wasserstoff ist, jeweils identisch.

Zur Herstellung solcher Monoole kann man sich in Analogie zum Herstellbeispiel 43 der Schrift WO 97/00600 die unterschiedlichen Löslichkeiten des Ausgangsdiols und des Monohydroxyzwischenprodukts in unterschiedlichen Lösungsmitteln zunutze machen und mit einem mehrfachen Überschuß des Diols gegenüber der verwendeten Verbindung IIIa (oder IIIb) arbeiten, wodurch eine einfache gegenüber einer zweifachen Substitution des Diols begünstigt wird. Das überschüssige Diol läßt sich nach der Umsetzung dann entweder aus dem Filtrat wiedergewinnen oder durch Zugabe eines geeigneten Verdünnungsmittels ausfällen, wobei dann umgekehrt das Monohydroxy-Zwischenprodukt entsprechend als Feststoff anfällt oder im Verdünnungsmittel löslich ist.

Erfindungsgemäß werden weiterhin Zusammensetzungen beansprucht, welche

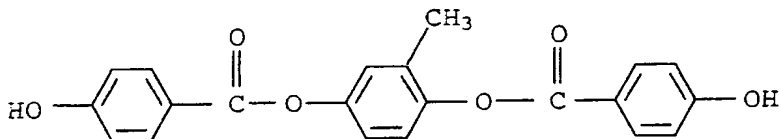
- (ix) Verbindungen der allgemeinen Formel I, welche maximal zwei unterschiedliche Gruppierungen P¹-Y¹-A¹- und P²-Y²-A²- enthalten, wobei mindestens ein Rest P¹ oder P² dieser Gruppierungen ein reaktiver Rest sein muß und
- (x) gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten.

Weiter werden Zusammensetzungen beansprucht, die dadurch erhältlich sind, daß man

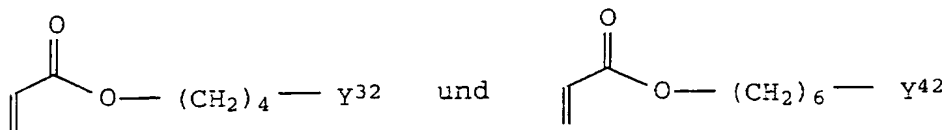
- (xi) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa mit maximal zwei voneinander verschiedenen Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb mit maximal zwei voneinander verschiedenen Verbindungen der Formel IIIa umgesetzt oder eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit maximal zwei voneinander verschiedenen Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt, mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle mindestens einer der Reste P¹ oder P² der Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb ein reaktiver Rest ist, und
- (xii) den aus (xi) resultierenden Verbindungen der Formel I oder Mischungen von Verbindungen der Formel I gegebenenfalls weitere Zusätze zugebt.

Die Komponente (xi) der erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen wird durch Umsetzung von ein oder mehreren Mesogendiolen mit einer Verbindung IIIa (oder äquivalent dazu IIIb) oder einer binären Mischung von Verbindungen IIIa und IIIb erhalten. Wichtig ist dabei natürlich, daß bei Einsatz einer Verbindung IIIa diese über einen reaktiven Rest P¹ verfügt, da andernfalls die in der Komponente (xi) vorliegenden Verbindungen i nicht mehr im Sinne der vorliegenden Erfindung einer Polymerisation unterzogen werden können. Sinngemäß gilt dies selbstverständlich auch für die Verbindungen I der Komponente (ix) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Während für die Verbindungen I in Komponente (ix) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nur Einschränkungen hinsichtlich der Mindestzahl reaktiver Reste P¹, P² (nämlich 1) und der Maximalzahl unterschiedlicher Gruppierungen P¹-A¹-Y¹ und P²-A²-Y² (nämlich 2), nicht aber hinsichtlich der Vielfalt unterschiedlicher Verbindungen I sowie ihrer Anteile an Komponente (ix) bestehen, wird die Art, Anzahl und das Verhältnis von Verbindungen I der Komponente (xi) der erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen wiederum durch die eingesetzten Edukte und deren Verhältnisse zueinander bestimmt. Beispielsweise ist hier die stöchiometrische Umsetzung des Diols

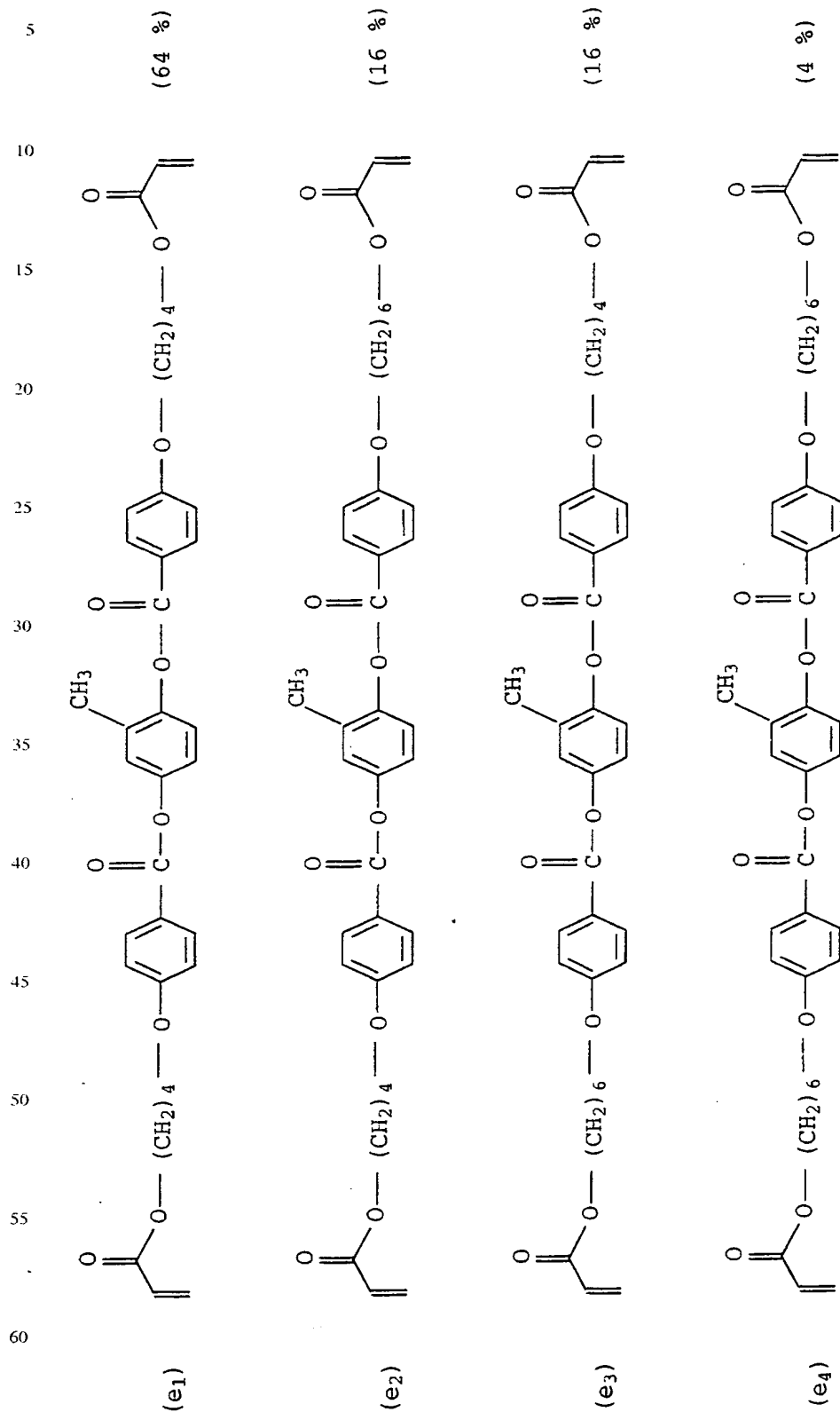


mit einer Mischung aus 80 Mol-% : 20 Mol-% der Verbindungen

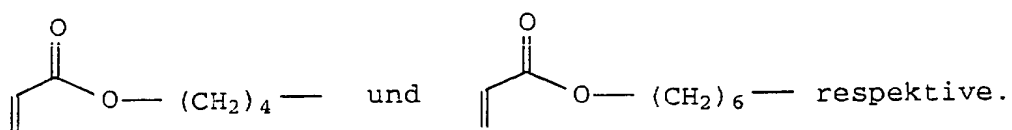


beschrieben.

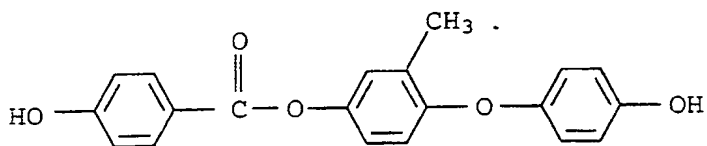
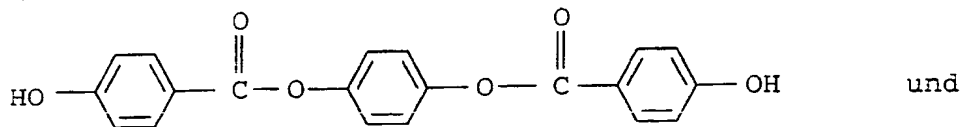
Es resultiert eine Mischung von Verbindungen, welche durch Formel I umfaßt sind. Hinsichtlich der theoretisch abgeleiteten Anteile, welche in Mol-% hinter den Einzelverbindungen e₁ bis e₄ in Klammern angegeben sind, gelten auch hier wieder die bereits oben gemachten Annahmen:



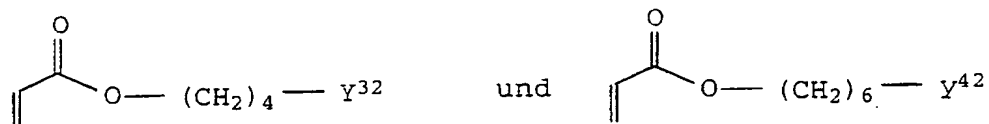
65 Die maximal zwei unterschiedlichen Gruppierungen P¹-Y¹-A¹ und P²-Y²-A² sind hierbei



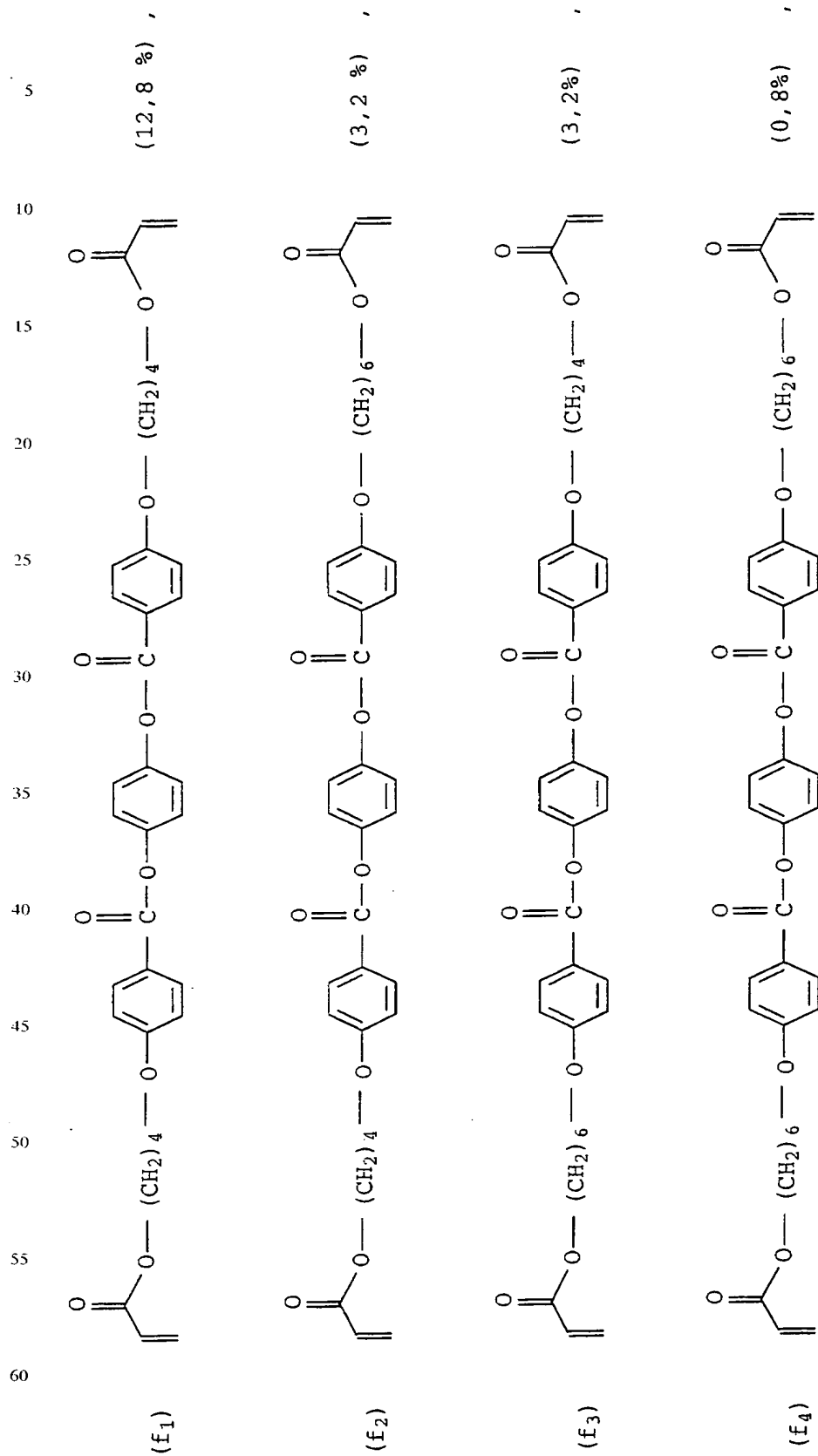
Wird beispielsweise eine Mischung aus den Mesogendiolen

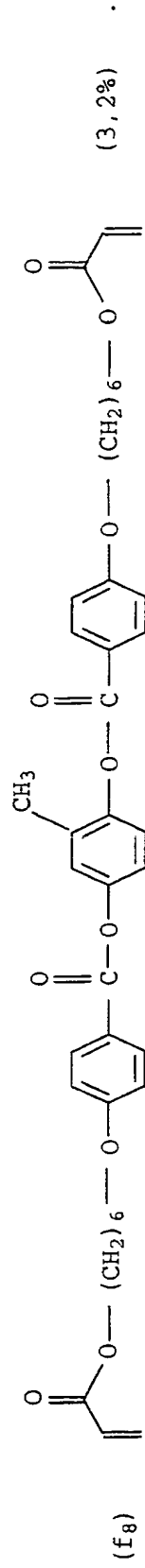
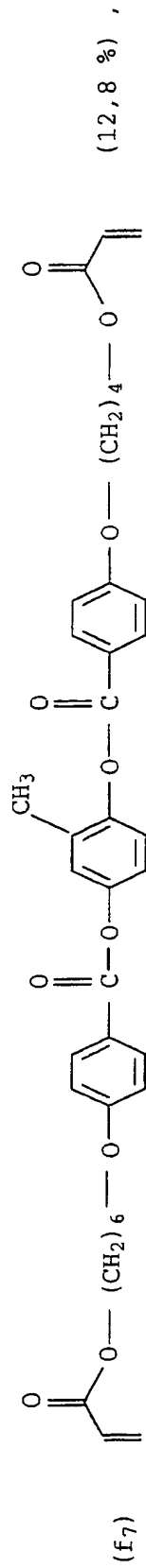
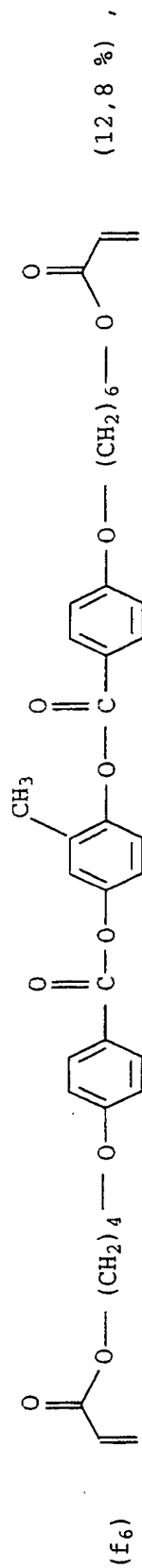
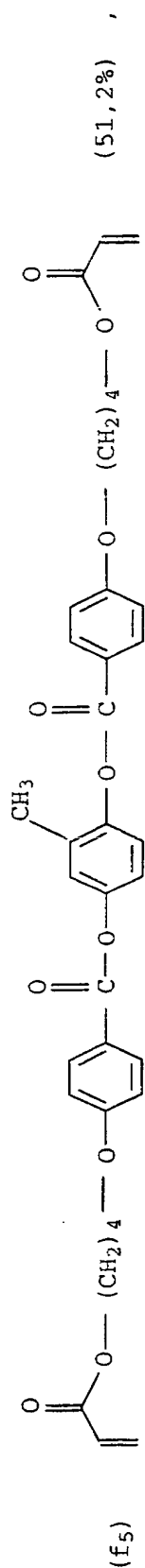


im Verhältnis von 20 Mol-% : 80 Mol-% respektive mit der vorher genannten Mischung der Verbindungen



zur Umsetzung gebracht, erhält man (mit den entsprechenden theoretischen Anteilen in Mol-% in Klammern) eine Mischung der nachfolgenden Verbindungen f_1 bis f_8 :





Hier ist wieder zu berücksichtigen, daß die Verbindungen f_2 und f_3 wegen der asymmetrischen Mesogendiols natürlich identisch sind.

Mischt man die Komponente (xi) einer erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzung, beispielsweise bestehend aus den Verbindungen e_1 bis e_4 in den angegebenen (theoretischen) Anteilen, mit der Komponente (xi) einer weiteren erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzung, beispielsweise bestehend aus den Verbindungen f_1 bis f_8 in den angegebenen (theoretischen) Anteilen, in einem frei wählbaren Verhältnis miteinander, so erhält man eine Mischung von Verbindungen I, die als Komponente (ix) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aufzufassen ist. Durch eine einzige, gezielte Umsetzung von Mesogendiolen mit den entsprechenden Verbindungen IIIa und IIIb läßt sich dann solch eine Komponente (ix) mit den darin in speziellem Verhältnis vorliegenden Verbindungen der Formel I in der Regel nicht herstellen.

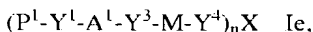
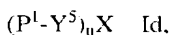
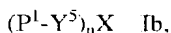
Selbstverständlich können alle aufgeführten erfindungsgemäßen sowie erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen jeweils untereinander oder auch miteinander gemischt werden um z. B. Eigenschaften wie Viskosität, Vernetzungsgrad der daraus hergestellten Polymere, flüssigkristalline Phasenbreiten usw. den jeweiligen Erfordernissen anzupassen.

Die verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen der Formel I oder die Mischungen aus solchen Verbindungen sowie die erfindungsgemäßen und die erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen können weitere Zusätze enthalten. Als solche können ein oder mehrere chirale Verbindungen dienen.

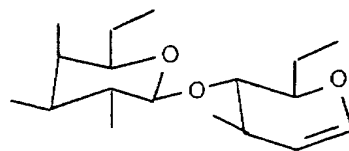
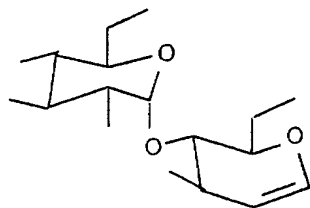
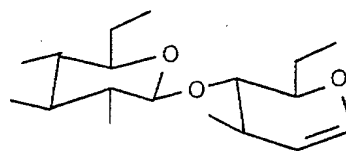
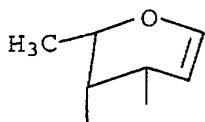
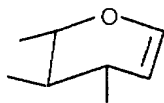
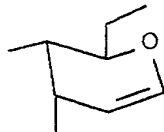
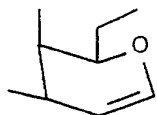
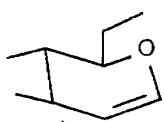
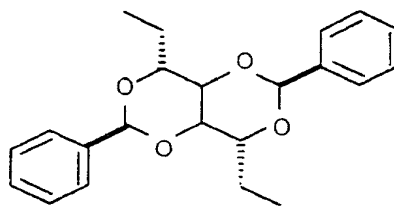
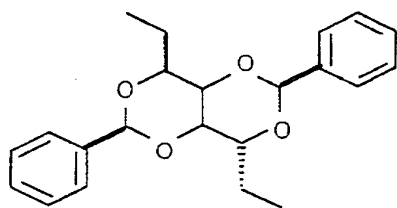
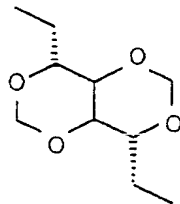
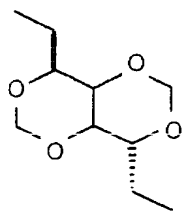
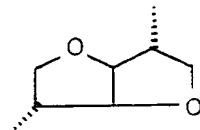
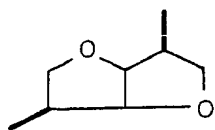
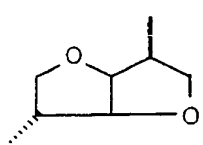
Auf diese Weise entstehen cholesterische, flüssigkristalline Phasen, die vor allem interessante optische Eigenschaften haben und beispielsweise in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel Licht von unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren. Solche Flüssigkristallzusammensetzungen finden besonders als cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel Verwendung.

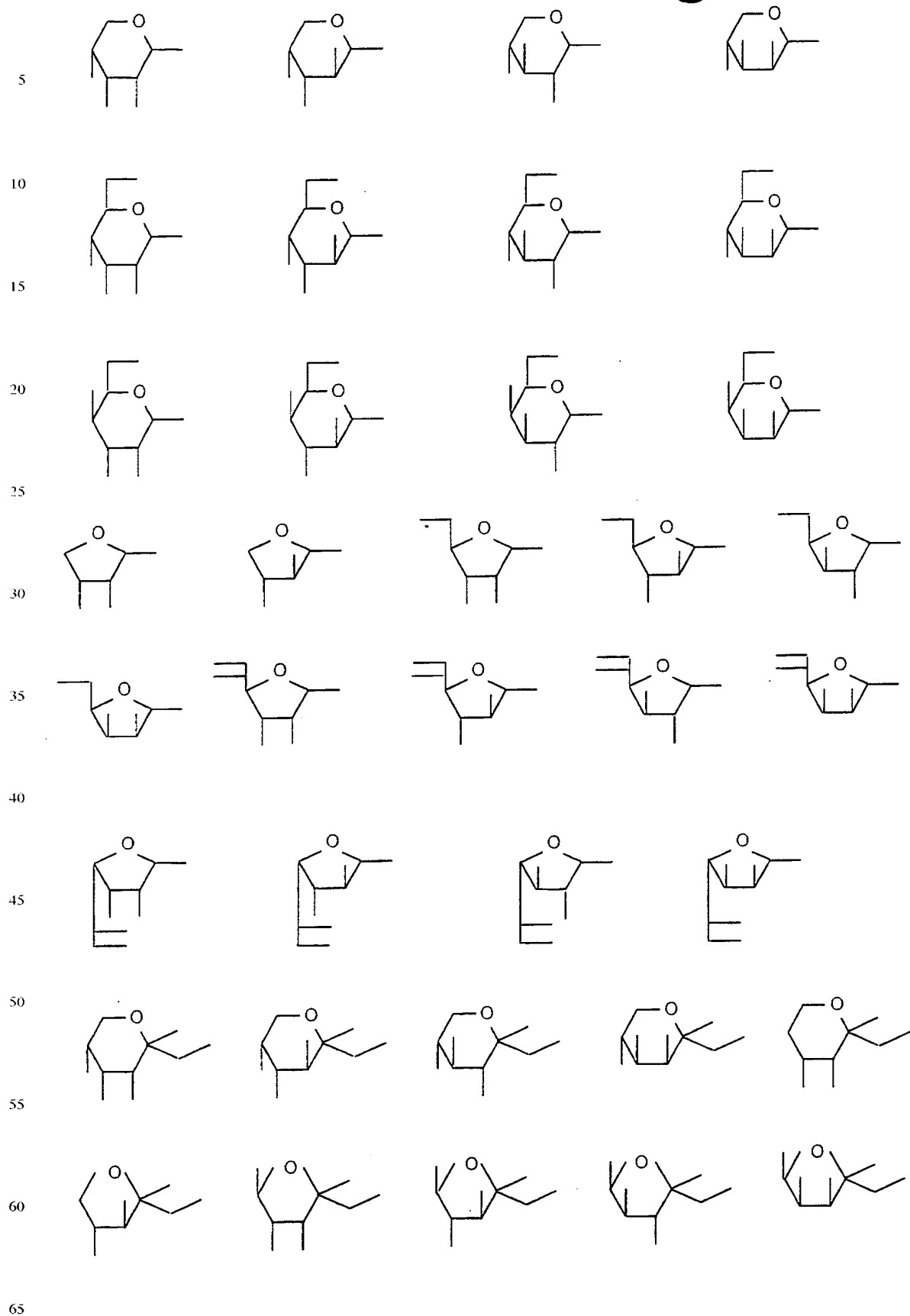
Als chirale Komponenten sind besonders solche geeignet, die einerseits eine große Verdrillungsfähigkeit aufweisen und andererseits gut mischbar mit den flüssigkristallinen Verbindungen sind ohne die flüssigkristalline Phasenstruktur zu stören.

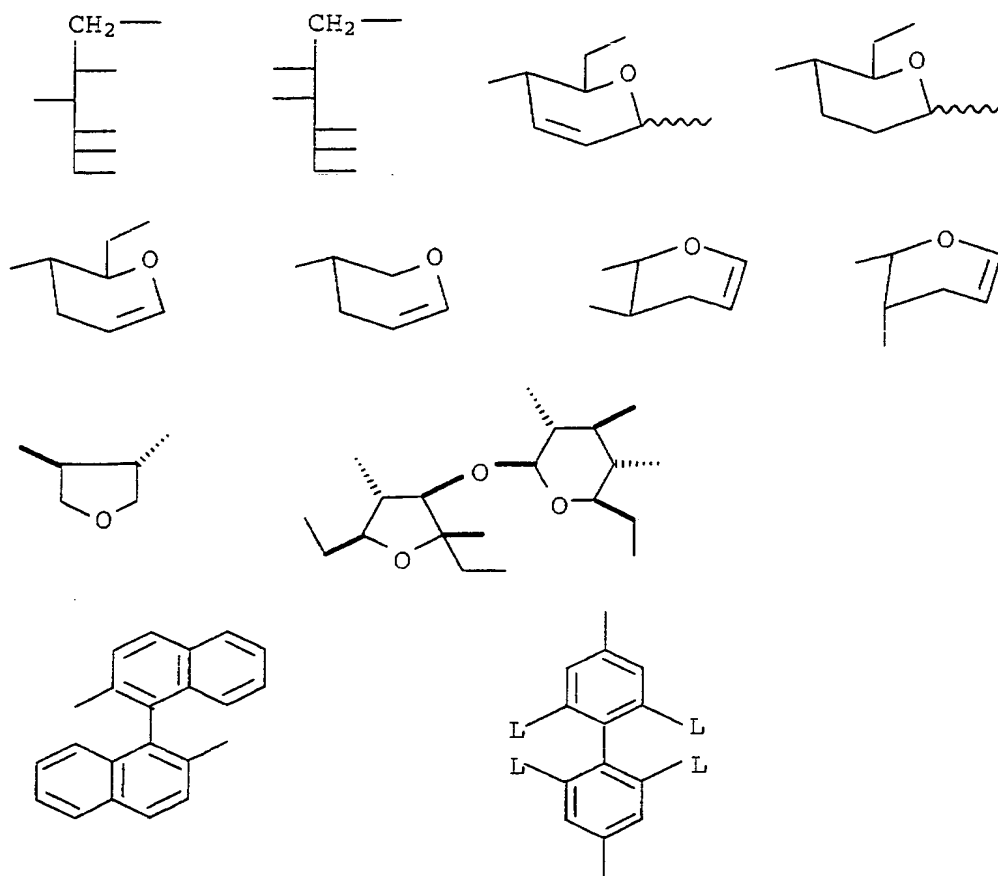
Bevorzugte chirale Verbindungen sind z. B. solche der allgemeinen Formeln Ib, Ic, Id, Ie



in welchen die Variablen P^1 , Y^1 , A^1 , Y^5 , M die Bedeutung wie für die Formeln I und Ia angegeben haben, n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht, X ein n -wertiger chiraler Rest ist und Y^3 und Y^4 die für Y^1 und Y^2 angegebene Bedeutung haben. Reste X sind beispielsweise



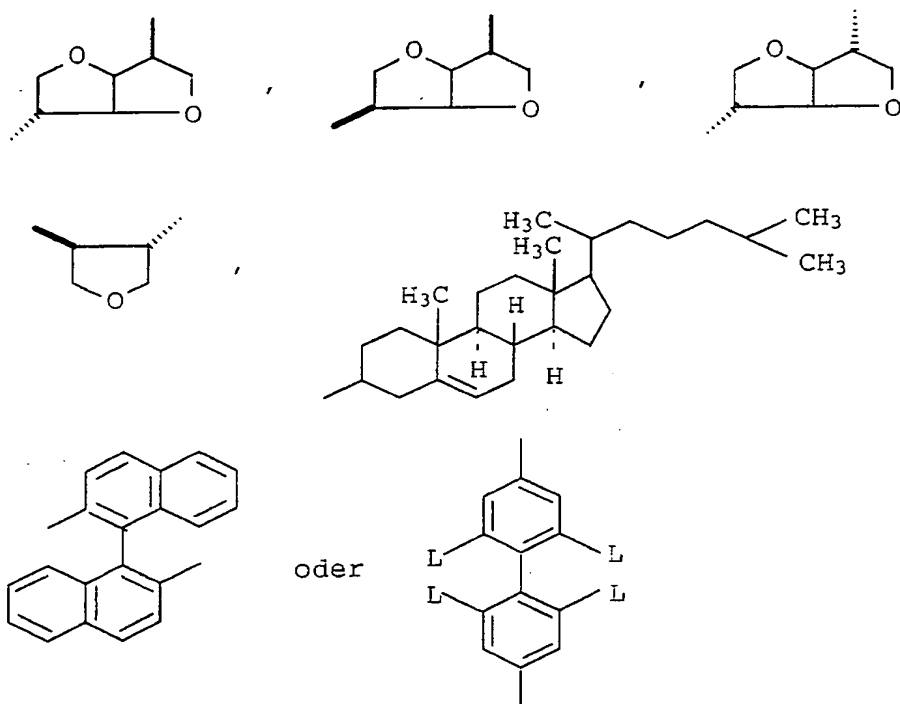




wobei

L C₁- bis C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R C₁-C₄-Alkyl bedeutet.
(Die endständigen Striche in den aufgeführten Formeln geben die freien Valenzen an).

Besonders bevorzugt sind

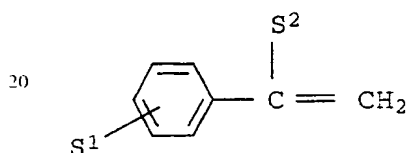


Diese und weitere chirale Komponenten sind beispielsweise in den Schriften WO 95/16007, DE-A 195 20 660 und DE-A 195 20 704 genannt.

Die verfahrensgemäß hergestellten flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I oder deren Mischungen sowie die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen enthalten die genannten chiralen Verbindungen in einem Anteil von 0,001 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Mischungen oder Zusammensetzungen.

- 5 Als weitere Zusätze können auch flüssigkristalline Verbindungen oder Mischungen daraus zugegeben werden, die in den Schriften WO 95/22586, WO 95/24454, WO 95/24455, WO 96/30352 und WO 97/00600 aufgeführt sind, oder flüssigkristalline Mischungen die entsprechend dem in der Schrift WO 96/04351 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden.

- 10 Polymerisiert man die verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen oder deren Mischungen oder die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, so läßt sich der flüssigkristalline Ordnungszustand fixieren. Die Polymerisation kann je nach polymerisierbarer Gruppe z. B. thermisch oder photochemisch erfolgen. Zusammen mit den flüssigkristallinen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen lassen sich dabei auch andere Monomere copolymerisieren. Diese Monomeren können andere polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, wie z. B. die in den bereits weiter oben zitierten Schriften beschriebenen flüssigkristallinen Verbindungen, chirale Verbindungen, die ebenfalls bevorzugt kovalent
15 einpolymerisiert werden, oder übliche Vernetzungsmittel. In Frage kommen hierbei als Monomere: vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol oder Styrolerivate der allgemeinen Formel



- 25 in der S¹ und S² für Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl stehen;

Acrylnitril, Methacrylnitril, Cyanacrylnitril;

C₁- bis C₄-Alkylester der Acrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, i-Propylacrylat, n-Butylacrylat, isobutylacrylat, sec-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure sowie Cyanacrylsäure; weiterhin auch die Glycidylester, Glycidylacrylat und -methacrylat.

- 30 Als Vernetzungsmittel (vernetzende Monomere) kann man einsetzen bi- oder polyfunktionelle Verbindungen mit mindestens 2 olefinischen Doppelbindungen, beispielsweise Divinylester von Dicarbonsäuren wie der Bernsteinsäure und Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie des Ethylenglykols und des Butan-1,4-diols, Methacrylsäureester oder Acrylsäureester von mehrfunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind
35 z. B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, z. B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylethanol, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere et-
40 hoxy- und propoxylierte Alkohole.

Weiter kommen in Frage Polyester(meth)acrylate, wobei es sich um die (Meth)acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

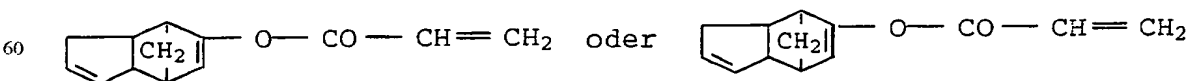
- Als Polyesterole kommen z. B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind dem Fachmann bekannt. Als Dicarbonsäuren können Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.

- 50 Weiterhin kann es sich bei den Vernetzungsmitteln (vernetzenden Monomeren) z. B. um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln.

Epoxid(meth)acrylate sind z. B. solche wie sie durch dem Fachmann bekannte Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Poly- bzw. Diglycidylethern, wie Bisphenol-A-diglycidylether, mit (Meth)acrylsäure erhältlich sind.

- Bei Urethan(meth)acrylaten handelt es sich insbesondere um dem Fachmann ebenfalls bekannte Umsetzungsprodukte
55 von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Poly- bzw. Diisocyanaten.

Weiterhin kommen als Vernetzungsmittel (vernetzende Monomere) in Frage 1,4-Divinylbenzol, Triallylcyanurat, Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols der nachstehenden Formel



bekannt unter dem Namen Dihydrodicyclopentadienylacrylat, sowie die Allylester der Acrylsäure, der Methacrylsäure und der Cyanacrylsäure.

- 65 Setzt man Vernetzungsmittel (vernetzende Monomer) ein, so muß es in seiner Menge so an die Polymerisationsverhältnisse angepaßt werden, daß einerseits ein zufriedenstellender gewünschter Effekt erreicht wird, andererseits aber das flüssigkristalline Phasenverhalten nicht zu stark beeinträchtigt wird. Die Menge des möglicherweise einzusetzenden Vernetzungsmittels hängt in der Regel von der Verwendung der Polymerisate ab. Zur Herstellung von Pigmenten kann eine

größere Menge Vernetzungsmittel, bei der Herstellung thermoplastischer Schichten eine geringere Menge Vernetzungsmittel vorteilhaft sein. Die Menge des Vernetzungsmittels läßt sich dabei in der Regel durch wenige Vorversuche ermitteln. Üblicherweise wird man aber versuchen, den Anteil an Vernetzungsmittel (vernetzendem Monomer) klein zu halten oder darauf ganz zu verzichten.

Eine weitere Modifizierung der aus den flüssigkristallinen Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen hergestellten Polymerisationsprodukte ist durch die Zugabe polymerer Hilfsstoffe, wie z. B. Verlaufshilfsmittel, Entschäumer, Entlüfter, Rheologiehilfsmittel oder auch Haftvermittler, vor der Polymerisation möglich. Solche Hilfsstoffe sollten vorzugsweise entweder in den Ausgangsmischungen löslich sein oder aber in einem mit den Ausgangsmischungen verträglichen organischen Lösungsmittel. Typische Vertreter solcher polymerer Hilfsstoffe sind z. B. Polyester, Celluloseester, Polyurethane sowie polyether- oder polyestermodifizierte oder auch unmodifizierte Silikone. Die für den gewünschten Zweck gegebenenfalls zuzugebende Menge an polymerem Hilfsstoff, seine chemische Natur sowie möglicherweise noch Menge und Art eines Lösungsmittels sind dem Fachmann in der Regel geläufig oder lassen sich ebenfalls experimentell durch wenige Vorversuche ermitteln.

Werden die verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen oder deren Mischungen oder die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen einer photochemischen Polymerisation unterworfen, so kann man als weitere Zusätze Photoinitiatoren zusetzen. Beispiele hierfür sind die unter den Markennamen Lucirin[®], Irgacure[®] und Darocure[®] kommerziell verfügbaren Substanzen, wie etwa Lucirin[®] TPO, Irgacure[®] 184, Irgacure[®] 369, Irgacure[®] 907 und Darocure[®] 1173. Die Initiatoren werden dabei in üblichen Mengen eingesetzt, was einem Anteil von etwa 0,5 bis 5,0 Gew.-% an der zu polymerisierenden Mischung oder Zusammensetzung entspricht.

Den verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen und deren Mischungen, sowie den erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen können als weitere Zusätze auch noch Verbindungen zugemischt werden, welche nichtkovalent in das polymere Netzwerk eingebaut werden. Dies können beispielsweise auch kommerziell erhältliche nematische Flüssigkristalle sein.

Weitere Zusätze können auch Pigmente, Farbstoffe sowie Füllstoffe sein.

Bei den Pigmenten können dies sein anorganische Verbindungen, wie beispielsweise Eisenoxide, Titanoxid und Ruß. Bei den organischen Verbindungen kommen in Frage z. B. Pigmente oder Farbstoffe aus der Klasse der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metallsalze, Disazopigmente, kondensierten Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder basischen Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren Salze.

Als weitere Pigmente kommen in Frage Effektgeber wie Aluminium- oder Glimmerflakes oder auch Pigmente wie z. B. die unter den Namen Iriodin[®] und Paliocrom[®] kommerziell erhältlichen Perlglanz- und Effektpigmente.

Weiter können übliche Füllstoffe wie Kreide, Talkum, Gips, Baryt usw. zugesetzt werden.

Werden den flüssigkristallinen Verbindungen oder deren Mischungen sowie den erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen weitere Zusätze wie die oben beschriebenen Vernetzungsmittel und/oder Monomeren und/oder eine oder mehrere der ebenfalls bereits oben beschriebenen chiralen Verbindungen zugegeben, so sind letztere in einem Anteil von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% zugegeben. Der Anteil der Vernetzungsmittel und/oder Monomeren beträgt 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, wobei sich die Summe der Anteile der flüssigkristallinen Verbindungen, der Vernetzungsmittel und/oder Monomeren sowie der chiralen Verbindungen natürlich zu 100 Gew.-% ergänzen muß und sich die Anteile auf die Gesamtmenge der solchermaßen erhaltenen Mischungen beziehen.

Erfindungsgemäß wird weiter ein Verfahren zum Bedrucken von Gegenständen oder zur Erzeugung von Beschichtungen mit flüssigkristallinem Ordnungszustand auf Gegenständen beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine flüssigkristalline Verbindung der Formel I oder Mischungen aus Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder erfindungsgemäße oder erfindungsgemäß erhältliche Zusammensetzungen auf ein Substrat aufbringt, gegebenenfalls eine Orientierung herbeiführt und dann die auf das Substrat aufgebrachten Verbindungen oder Mischungen der Verbindungen, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen polymerisiert.

Weitere geeignete Verfahrensweisen zur Beschichtung von Substraten lassen sich auch z. B. der Schrift WO 96/02597 entnehmen.

Die flüssigkristalline Orientierung entsteht entweder spontan während des Auftragens oder sie wird durch bekannte physikalische Methoden wie z. B. Rakeln oder Anlegen eines elektrischen oder magnetischen Feldes erreicht.

Wird beispielsweise an den Einsatz der verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen und deren Mischungen sowie der erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen im Bereich des Siebdrucks oder Flexodrucks gedacht, so läßt sich deren Viskosität durch den Zusatz von Verdünnungsmitteln reduzieren. Abgesehen von der Verwendung von Rheologiehilfsmitteln und ähnlich wirkenden Additiven, besteht eine weitere Möglichkeit, die Viskositäten der flüssigkristallinen Verbindungen, Mischungen und Zusammensetzungen zu beeinflussen, darin, Mischungen von solchen Verbindungen herzustellen, die sich in der Zahl der Kerne ihrer mesogenen Gruppen M unterscheiden. Beispielsweise zeigen Mischungen aus flüssigkristallinen Verbindungen mit "dreikernigen" und "zweikernigen" mesogenen Gruppen M, abhängig von deren Mischungsverhältnis, eine mehr oder weniger erniedrigte Viskosität gegenüber der reinen "dreikernigen" Verbindung oder einer Mischung aus "dreikernigen" Verbindungen (bezüglich der "Kerne" der mesogenen Gruppen M wurden bereits eingangs Erläuterungen gegeben). In umgekehrter Betrachtung ergibt sich natürlich die Möglichkeit, die Viskosität von beispielsweise "zweikernigen" Verbindungen oder deren Mischungen durch Anwesenheit entsprechender Mengen drei- oder höher-"kerniger" flüssigkristalliner Verbindungen mehr oder weniger zu erhöhen. Höhere Viskositäten sind etwa im Bereich des Offsetdrucks und Buchdrucks erwünscht.

Beansprucht werden weiterhin auch Gegenstände, welche durch Bedrucken oder Beschichten mittels des vorstehend genannten, erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich sind.

Weiter werden beansprucht die Verwendungen der verfahrensgemäß hergestellten flüssigkristallinen Verbindungen

der Formel I, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oder der erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen für die Herstellung optischer Bauelemente, wie z. B. Filter oder Polarisatoren für LCD-Displays, sowie für die Herstellung flüssigkristalliner Farbmittel, die z. B. im Druckbereich oder der Automobillackiertechnik Anwendung finden.

- 5 Erfindungsgemäß werden außerdem flüssigkristalline Farbmittel beansprucht, welche flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach den erfindungsgemäßen Verfahren, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder erfindungsgemäß oder erfindungsgemäß erhältliche Zusammensetzungen enthalten.

10 Im Hinblick auf Lösungsmittelarme und damit u. a. auch umwelt- und anwenderfreundlichere Formulierungen werden vermehrt Emulsionen und Dispersionen verwendet. Diese besitzen in der Regel deutlich geringere Viskositäten als konventionelle Formulierungen und sind daher gerade im Hinblick auf die Lackierung mittels Spritztechniken interessant.

Daher werden weiter wäßrige Emulsionen oder Dispersionen beansprucht, die flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder erfindungsgemäße oder erfindungsgemäß erhältliche Zusammensetzungen sowie weitere, für die Herstellung von Emulsionen oder Dispersionen üblicherweise verwendete Hilfsstoffe enthalten. Die Herstellung von Dispersionen, welche u. a. flüssigkristalline Verbindungen enthalten, wird beispielsweise in der Schrift WO 96/02597 dargelegt und läßt sich sinngemäß auch auf die hier beanspruchten Dis-

20 Die erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsionen und Dispersionen können dabei neben den flüssigkristallinen Verbindungen und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, wie z. B. die genannten chiralen Verbindungen, Vernetzungsmittel, Monomeren, Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Prozeßhilfsmittel oder Photoinitiatoren gewünschtenfalls zusätzliche Hilfsmittel enthalten, wie z. B. Lichtschutzmittel und Konservierungsmittel. Der Gehalt an Verbindungen der Formel I oder Mischungen aus diesen Verbindungen, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren bereits angeführten Zusätzen, oder erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen in den erfindungsgemäßen wäßrigen Emul-

25 sionen oder Dispersionen, die sich auch als Farben für Innen- und Außenanstriche eignen, beträgt im allgemeinen zwischen 20 und 95 Gew.-%.

Von besonderer Bedeutung ist der Zusatz von Emulgier- und/oder Dispergiernmitteln als weiteren Hilfsstoffen.

30 Als solche werden vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinylpyrrolidon; Copolymerisate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinylpyrrolidon, teilverseifte Copolymerisate aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetatgehalt, Celluloseether, Gelatine oder Mischungen dieser Stoffe eingesetzt. Besonders bevorzugte Emulgier- und/oder Dispergiernmittel mit der Funktion als Schutzkolloide sind Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Molprozent und/oder ein Vinylpyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymeres mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gewichtsprozent.

35 Es können sowohl nichtionische wie, in besonderen Fällen, auch ionische Emulgatoren/Dispergatoren verwendet werden. Bevorzugte Dispergatoren sind längerkettige Alkohole oder Phenole unterschiedlichen Ethoxy- und/oder Propoxylierungsgrades (Addukte von 4 bis 50 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid). Besonders vorteilhaft sind Kombinationen der oben genannten Schutzkolloide mit derartigen Emulgatoren/Dispergatoren, da mit ihnen sehr feinteilige Emulsionen/Dispersionen erhalten werden.

40 Weitere geeignete Emulgier-/Dispergiernmittel sind beispielsweise Dihexylsulfosuccinat, Sulfosuccinathalbesten, die Natriumsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure und der Pentadecansulfonsäure, Kaliumoleat, Natriumlaurylsulfat, Alkylpolyglykoside, Isooctylphenol, Isononylphenol, C₁₂-C₁₈Fettalkohole und Fettalkoholalkoxyate.

Besonders geeignet sind weiterhin Emulgier-/Dispergiernhilfsmittel auf Polysiloxanbasis.

45 Die beschriebenen Emulgier-/Dispergiernhilfsmittel eignen sich zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen. Es ist jedoch auch möglich, Emulsionen oder Dispersionen auf der Grundlage von Wasser-in-Öl-Emulsionen herzustellen. Für derartige Emulsionen oder Dispersionen eignen sich besonders Emulgatoren und Emulgatormischungen, wie sie z. B. in EP-A 0 623 630 beschrieben sind. Geeignete Emulgier-/Dispergiernhilfsmittel sind weiterhin Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitantristearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitanesequieoleat, Polyoxyethylensorbitolether, Polyoxyethylencetylther, Polyoxyethylenstearylther und Polyoxyethylenoleylther.

50 Die erfindungsgemäßen Emulsionen können auch Miniemulsionen sein. Miniemulsionen haben den Vorteil, besonders stabile Emulsionen auszubilden und sind daher besonders lagerstabil. Zur Herstellung der Miniemulsionen werden beispielsweise die vorher beschriebenen Emulsionen, die typischerweise Tröpfchendurchmesser im Mikrometerbereich aufweisen, mit Hilfe eines Hochdruckhomogenisators homogenisiert. Auf diese Weise erhält man Emulsionen mit Tröpfchendurchmesser im Bereich von einigen Hundert nm, bei denen über Wochen keine Phasentrennung zu beobachten ist.

55 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen oder Dispersionen werden die flüssigkristallinen Verbindungen oder deren Mischungen, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen, gewünschtenfalls mit einer geringen Menge eines Lösungsmittels wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methylethylketon, den Propanolen, den Butanolen, Ethylacetat, Butylacetat, Methylenchlorid, den Xylenen oder Toluol oder auch Wasser vermischt, um die Viskosität herabzusetzen. Vorzugsweise werden jedoch die besagten flüssigkristalline Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen direkt mit dem Emulgier-/Dispergiernhilfsmittel, welches auch als wäßrige Lösung zugegeben werden kann, versetzt. Die resultierende Mischung wird z. B. durch Rühren intensiv homogenisiert. Anschließend wird Wasser zugegeben und wiederum gründlich homogenisiert. Die Menge des Wassers richtet sich nach der gewünschten Verwendung. Vorzugsweise werden 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% Wasser zugegeben, bezogen auf die Gesamtmenge der fertigen Emulsion oder Dispersion. Die Emulsionen/Dispersionen können 65 zur Verarbeitung mit Wasser, dem wiederum ein Emulgier-/Dispergiernhilfsmittel zugesetzt werden kann, auf die gewünschte Viskosität und Farbmittelkonzentration verdünnt werden.

Zur Härtung der aus der Emulsion/Dispersion gebildeten Filme sind wie für die Lackmischungen thermische Verfahren oder Strahlungsverfahren wie Licht- oder Elektronenstrahlhärtung, möglich, je nach Art der polymerisierbaren Grup-

pen. Auch für die härtbaren Dispersionsfilme ist die Zugabe von Polymerisationsinitiatoren vorteilhaft, wie sie für die Lackmischungen beschrieben sind.

Der Vorteil der Dispersionsbeschichtungen liegt in ihrer leichten Verarbeitbarkeit. Die Dispersionen weisen niedrige Viskositäten auf, können lösungsmittelfrei hergestellt werden und erfordern daher keine Lüftungseinrichtungen und können durch alle bekannten, einfachen Auftragstechniken wie Streichen, Rollen, Spritzen, Drucken, Tauchen oder durch einen Gießspalt aufgetragen werden. Auch aus der Dispersion heraus tritt nach dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eine spontane Orientierung auf, so daß, bei Anwesenheit geeigneter Zusätze, wie z. B. chiralen Verbindungen, ein gewünschter, vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbeindruck entstehen kann.

Beansprucht werden weiter Pigmente, die dadurch erhältlich sind, daß man die verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen der Formel I, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen als dünnen Film auf einem Substrat polymerisiert, die polymere Masse vom Substrat ablöst und auf Pigment-Teilchengröße zerkleinert.

Die Filmdicken werden während der Herstellung so gewählt, daß die fertigen Pigmentteilchen Dicken von 0,5 bis 50 µm, bevorzugt 1 bis 25 µm, besonders bevorzugt 2 bis 10 µm betragen. Die mittleren Durchmesser der Pigmentteilchen liegen bei Werten, die der 3- bis 100fachen Dicke der Pigmentteilchen entsprechen, d. h. das Verhältnis von mittlerem Durchmesser zur Dicke der Pigmentteilchen entspricht 3 : 1 bis 100 : 1. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 4 : 1 bis 25 : 1, besonders bevorzugt von 5 : 1 bis 15 : 1. Die Filmaufbringung kann hierbei z. B. durch Verwendung eines Rakels erfolgen. Typische Spaltbreiten betragen hierbei 7,5 bis 400 µm.

Durch Gießtechniken, die beispielsweise in der Herstellung von Magnetbändern üblich sind, lassen sich Filmdicken von wenigen µm einstellen. Je nachdem, welche flüchtigen Zusätze in welchen Mengen bei der Filmherstellung zugegen sind, betragen dann die Dicken im fertigen Pigmentteilchen mehr oder weniger große Bruchteile dieser "Naßfilmdicken".

Vorteilhaft ist es, wenn man durch geeignete Verfahrensweisen die Abmessung sowie Form der nach der Polymerisation vorliegenden Produkte bereits vor der Polymerisation festlegt. Die durch eine nachfolgende Zerkleinerung sowie Klassierung der polymeren Produkte auftretenden Verluste vor allem durch das Anfallen von zu feinteiligem Material können so weitgehend vermieden werden.

Besonders bevorzugt werden daher Pigmente, welche dadurch erhältlich sind, daß man flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder erfindungsgemäße oder erfindungsgemäß erhältliche Zusammensetzungen mittels Druckverfahren auf ein Substrat aufbringt, wobei durch das Druckverfahren die spätere Pigmentform und Pigmentabmessung vorgegeben wird, die besagten Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen der Polymerisation unterwirft und die polymeren Produkte danach vom Substrat ablöst. Hinsichtlich der Pigmentabmessungen gilt auch hier das bereits oben erwähnte.

Verfahrensweisen, um entsprechend ausgebildete Pigmente herzustellen, sind z. B. in den älteren deutschen Anmeldungen 196 02 795.0 und 196 02 848.5 beschrieben.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Pigmente sind nicht nur in konventionellen sondern auch in Wasserbasis-Lacken einsetzbar. Beispiele für solche Formulierungen, in welchen die erfindungsgemäßen Pigmente als Effektgeber eingesetzt werden können, sind in den Schriften WO 95/2961 und WO 95/29962 dargelegt.

Beispiele

Beispiele: Zeichenerklärung

n.b. nicht bestimmt; cr kristallin; s smektisch; i isotrop; n nematisch; ch cholesterisch.

Zur Charakterisierung des Phasenverhaltens wird folgende Notation verwendet:

Beispiel a)

cr 78-83 n 87-88 i bedeutet, daß die kristalline Phase (cr) zwischen 78 und 83°C mit der nematischen Phase (n) koexistent ist. Zwischen 87 und 88°C ist das Koexistenzgebiet zwischen nematischer und isotroper Phase (i), d. h. der "Klärpunkt" (eigentlich Klärbereich) liegt bei 87 bis 88°C. Oberhalb 88°C liegt eine isotrope, "geklärte" Schmelze vor.

Beispiel b)

cr 77 i bedeutet, daß die kristalline Phase (cr) bei 77°C in eine isotrope Phase (i) \rightleftharpoons Schmelze übergeht.

Beispiel c)

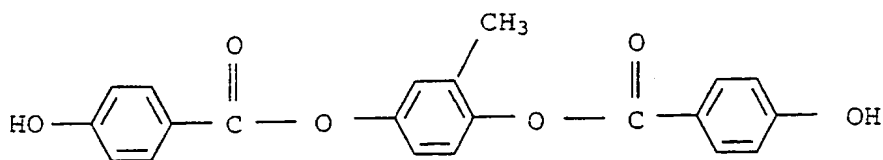
cr 15 (n 95); bedeutet, daß die kristalline Phase (cr) bei 115°C in eine isotrope Phase (i) \rightleftharpoons Schmelze übergeht, welche beim Abkühlen eine unterkühlte Schmelze mit nematischen Eigenschaften ausbildet. Diese nematische Phase geht beim erneuten Aufheizen bei 95°C in eine isotrope Phase (i) über.

Das Phasenverhalten der Verbindungen bzw. Mischungen wurde polarisationsmikroskopisch untersucht. Die Temperaturkontrolle erfolgte mittels eines Heiztisches vom Typ FP 80/82 der Fa. Mettler.

Herstellung der Ausgangsverbindungen

Beispiel 1a

Herstellung des Mesogendiols



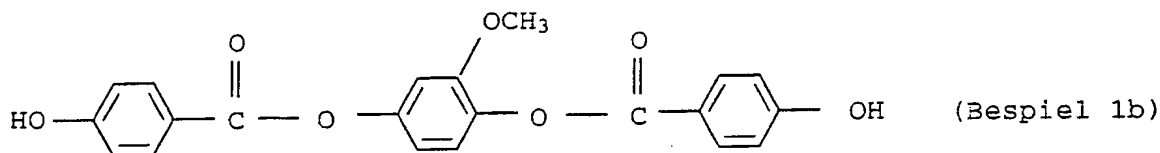
entsprechend einer Verbindung der Formel IIa

A) in 760 ml Xylol werden 232,9 g (1,69 mol) p-Hydroxybenzoesäure, 104,6 g (0,84 mol) Methylhydrochinon und 13,5 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat eingetragen. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff inertisiert und anschließend unter Rühren aufgeheizt. Man erhitzt 8 h unter Rückfluß, wobei 30,5 ml Wasser ausgekristallisiert werden. Der Ansatz wird auf eine Innentemperatur von 90°C abgekühlt die anschließende Wasserdampfdestillation so lange fortgeführt, bis kein Xylol mehr übergeht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur trägt man 100 g NaHCO₃ ein und filtriert das Rohprodukt ab. Es wird mit 10 l Wasser nachgewaschen und man erhält nach der Trocknung 300,8 g (entsprechend einer Ausbeute von 98,4%) eines Produkts, welches eine Reinheit von 95,8% (HPLC) besitzt.

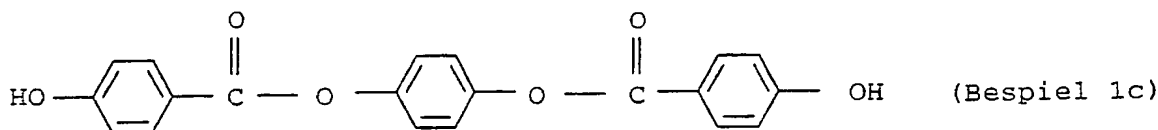
B) Es wird anfangs entsprechend a) verfahren. Nach dem Auskristallisieren des Wassers erfolgt jedoch direkt Abkühlung auf Raumtemperatur. Abfiltrieren des Rohprodukts und Nachwaschung mit Methanol, wodurch das Produkt in einer Reinheit von über 99% (HPLC) erhalten wird.

Beispiele 1b und 1c

Herstellung der Mesogendiole



und

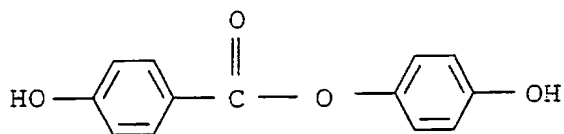


entsprechend Verbindungen der Formel IIa

Die Herstellung der Verbindungen erfolgte analog zu den Herstellvarianten A) oder B) des Beispiels 1a unter Verwendung der jeweiligen molaren Menge an Methoxyhydrochinon bzw. Hydrochinon.

Beispiel 2

Herstellung des Mesogendiols

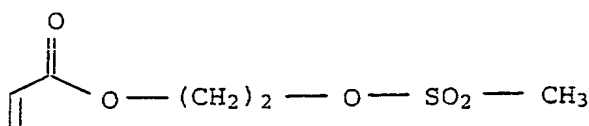


entsprechend einer Verbindung der Formel IIa

In 1350 ml Xylol werden 223,6 g (1,62 mol) p-Hydroxybenzoesäure, 198 g (1,8 mol) Hydrochinon und 8,4 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat eingetragen. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff inertisiert und anschließend unter Rühren aufgeheizt. Man erhitzt 6 h unter Rückfluß, wobei 29,1 ml Wasser ausgekristallisiert werden. Danach wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, das Rohprodukt abfiltriert und mit Xylol gewaschen. Nach weiterem Waschen mit 2 l Wasser/Methanol (1 : 1) erhält man 354,4 g (entsprechend einer Ausbeute von 95,1%) eines Produktes, welches eine Reinheit von 99,1% besitzt (HPLC).

Beispiel 3a

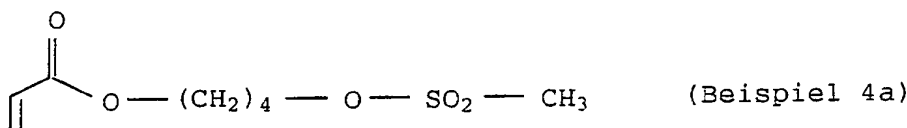
Herstellung von



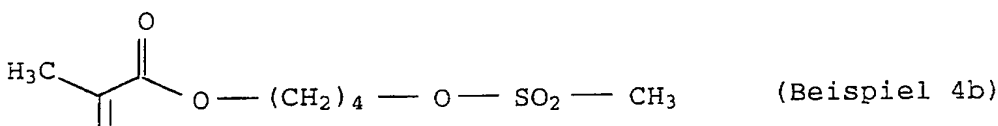
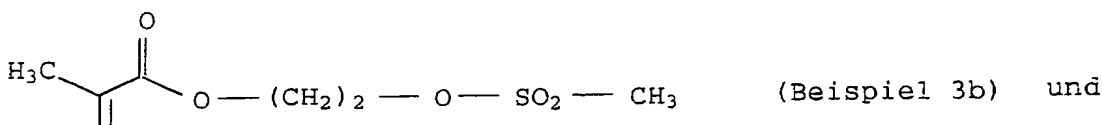
entsprechend einer Verbindung IIIa (oder IIIb) mit einer austretenden Gruppe Y^{32} (oder Y^{42}) $\text{H}_3\text{-SO}_3^\ominus$.

Zu 150 g (1.29 mol) 2-Hydroxyethylacrylat, 390 ml (2.58 mol) N,N-Dimethylcyclohexylamin, 0.26 g Kerobir BHT und 370 ml Toluol wird bei 0 bis 5°C eine Lösung aus 100.5 ml (1.29 mol) Methansulfonylchlorid und 300 ml Toluol zugegeben. Es wird weitere 20 min ohne Kühlung gerührt, bevor man die Reaktionsmischung auf 2.5 l verdünnt. Nach Abtrennen der organischen Phase und Abdestillieren des Toluol erhält man 211 g (entsprechend einer Ausbeute von 84%) eines Produkts, welches eine Reinheit von 95.6% (gaschromatografisch bestimmt) besitzt.

Analog zu Beispiel 3a werden unter Verwendung der molaren Menge 4-Hydroxybutylacrylat die Verbindung



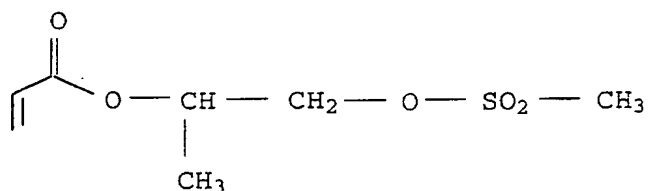
und unter Verwendung der entsprechenden molaren Menge der jeweiligen ω -Hydroxyalkylmethacrylate die Verbindungen



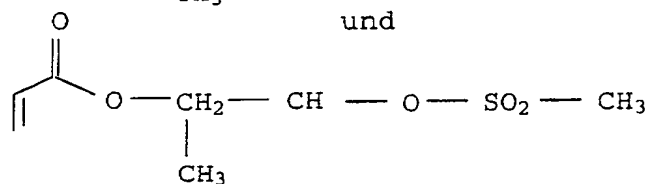
hergestellt.

Beispiel 5

Analog zu Beispiel 3a wird eine Mischung aus 2-Hydroxy-1-methylacrylat und 2-Hydroxy-2-methylacrylat, unter Verwendung der entsprechenden molaren Mengen, zur Herstellung einer Mischung aus



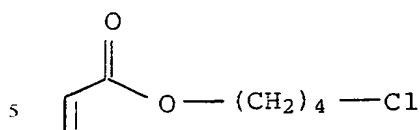
und



verwendet. Die Mischung der beiden isomeren Hydroxy-Ausgangsverbindungen resultiert aus der Umsetzung von Acrylsäure (oder einem Acrylsäurederivat) mit einem Gemisch der beiden isomeren Dirole, welches z. B. in der Reaktion von Propylenoxid mit Wasser erhalten werden kann.

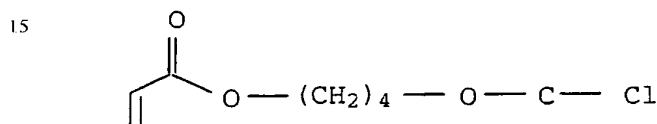
Beispiel 6a

Herstellung von

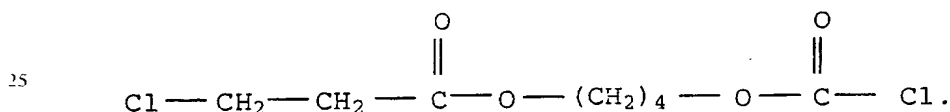


entsprechend einer Verbindung IIIa (oder IIIb) mit einer austretenden Gruppe Y^{32} (oder Y^{42}) Cl^\ominus .

- A) Es werden 297 g (3,00 mol) Phosgen unter Eis/Kochsalzkühlung vorgelegt und 216 g (1,5 mol) Butandiolmonoacrylat (4-Hydroxybutylacrylat) bei Eis/Kochsalzkühlung zugetropft. Anschließend wird 5 h bei Raumtemperatur unter Rückflußkühlung (Phosgen!) nachgerührt. Über Nacht wird das überschüssige Phosgen mittels N_2 -Spülung ausgetragen. Man erhält 69,9 mol-% des Hauptprodukts



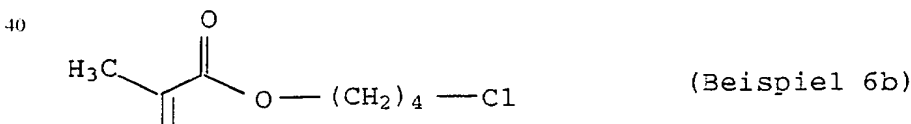
- und 26,9 mol-% des HCl-Additionsprodukts



Die Anteile wurden mittels GC bestimmt.

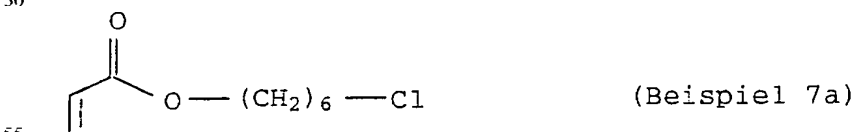
- B) In 96 ml Dimethylformamid werden 0,9 g Phenothiazin eingetragen und bei 70°C 797,1 g eines gemäß A) erhaltenen Produktgemisches zugetropft. Nach dreistündigem Rühren bei ca. 70°C werden 265 g K_2CO_3 zugegeben und es wird weitere 48 h bei 80°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet und der Essigsäureethylester mittels Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält 579,5 g Produkt (entsprechend einer Ausbeute von 92,4%) in einer Reinheit von 98,2% (gaschromatografisch bestimmt.)

Analog zu Beispiel 6a erhält man unter Verwendung der entsprechenden molaren Menge Methacrylsäure die Verbindung



Beispiel 7a

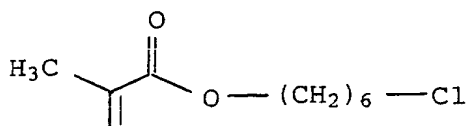
Herstellung von



entsprechend einer Verbindung IIIa (oder IIIb) mit einer austretenden Gruppe Y^{32} (oder Y^{42}) Cl^\ominus .

- Man erhitzt 410 g (3 mol) 6-Chlor-1-hexanol, 500 ml Methylcyclohexan, ml (3,6 mol) Acrylsäure, 2,5 g Methoxyphenol, 0,3 g Kerobit® BHT und 10 g (0,05 mol) p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat 3 h unter Rückfluß wobei ca. 64 ml Wasser ausgekreist werden. Anschließend wird auf RT abgekühlt und der Ansatz mit einem Liter Essigsäureethylester versetzt. Man trennt die organische Phase ab, schüttelt zweimal mit Wasser, zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und abschließend noch zweimal mit Wasser aus. Anschließend wird die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, das Filtrat mit 0,3 g Kerobit® BHT versetzt und bei maximal 40°C Badtemperatur am Rotationsverdampfer eingedunstet. Nach abschließender Vakuumdestillation erhält man 500,5 g (entsprechend einer Ausbeute von 87,6%) Produkt mit einer Reinheit von 97,4% (GC).

Analog zu Beispiel 7a erhält man unter Verwendung der entsprechenden Molzahl Methacrylsäure die Verbindung

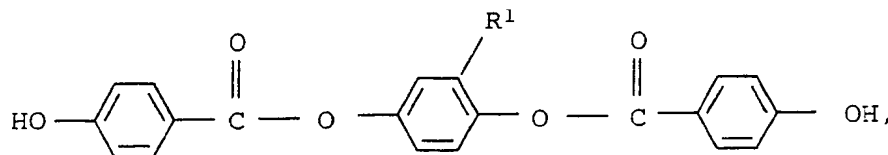


(Beispiel 7b)

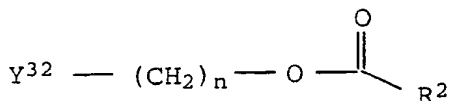
in einer Ausbeute von 75% und einer Reinheit von 97,3% (GC).

Herstellung flüssigkristalliner Reinverbindungen der Formel I

0,27 mol der Verbindung

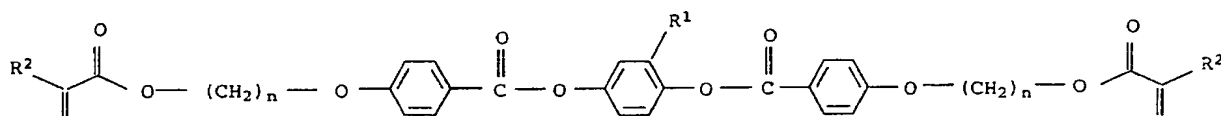


0,59 mol der Verbindung



5,94 g (0,59 mol) K_2CO_3 , 0,5 g KI und eine Spatelspitze Kerobit® BHT werden in 100 ml Dimethylformamid 6 h lang bei 100°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf verdünnte Salzsäure gegossen und das Rohprodukt abgesaugt. Zur Reinigung wird mit kaltem Ethanol nachgewaschen. Alternativ kann auch, zur Erzielung höherer Reinheiten, aus Ethanol umkristallisiert werden. Nach Trocknung erhält man durchweg die Produkte in Ausbeuten von 80 bis 95% mit Reinheiten von 92 bis 97% (HPLC).

In Tabelle 1 sind die synthetischen Verbindungen

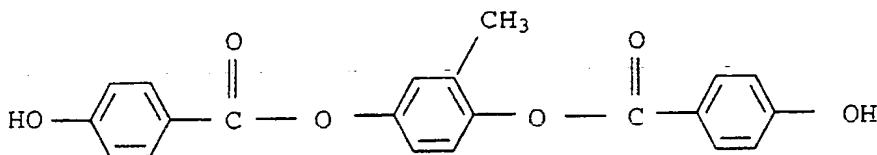


und das jeweilige Phasenverhalten aufgeführt.

Tabelle 1

Bei- spiel	R ¹	R ²	n	austretende Gruppe Y ³² (Beispiel)	Phasenverhalten
10	CH ₃	H	2	H ₃ C-SO ₃ [⊖] (Bsp. 3a)	cr 119 (n 95) i
11	CH ₃	H	4	Cl [⊖] (Bsp. 6a)	cr 78 n 122 i
12	CH ₃	H	6	Cl [⊖] (Bsp. 7a)	cr 86 n 116 i
13	CH ₃	CH ₃	2	H ₃ C-SO ₃ [⊖] (Bsp. 3b)	cr 119 (n 80) i
14	CH ₃	CH ₃	4	Cl [⊖] (Bsp. 6b)	cr 67 n 105 i
15	CH ₃	CH ₃	6	Cl [⊖] (Bsp. 7b)	cr 57 n 105 i
16	H	H	2	H ₃ C-SO ₃ [⊖] (Bsp. 3a)	cr 125-129 n polymerisiert
17	H	H	4	Cl [⊖] (Bsp. 6a)	cr 100 n 130 polymerisiert
18	H	H	6	Cl [⊖] (Bsp. 7a)	cr 104 n 150 polymerisiert
19	H	CH ₃	2	H ₃ C-SO ₃ [⊖] (Bsp. 3b)	n.b.
20	H	CH ₃	4	Cl [⊖] (Bsp. 6b)	cr 111 n polymerisiert
21	H	CH ₃	6	Cl [⊖] (Bsp. 7b)	n.b.
22	OCH ₃	H	2	H ₃ C-SO ₃ [⊖] (Bsp. 3a)	cr 96 (n 59) i
23	OCH ₃	H	4	Cl [⊖] (Bsp. 6a)	cr 74 n 90 i

In Anlehnung an die Herstellung der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen erfolgt die Herstellung der Mischungen durch Umsetzung der Verbindung



mit Mischungen aus Verbindungen der Formel IIIa (oder IIIb), wobei das Verhältnis der Molzahl des Merogendiols zu der Gesamtanzahl der Verbindungen IIIa der Mischung wiederum dem in den Beispielen der Tabelle 1 entspricht. Im Anschluß an die Veretherungsreaktion wird die Reaktionsmischung nach Absaugen der entstandenen Salze mit Toluol gegen verdünnte Salzsäure und anschließend Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknung der organischen Phase über Na_2SO_4 wird das überschüssige Lösungsmittel abdestilliert. Im Falle der Mischung des Beispiels 33 erhält man ein Rohprodukt in 85–90%iger Ausbeute und einem Klärpunkt von 77 bis 83°C, welcher sich durch Reinigung mittels Chromatographie über Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan-Gemisch als Eluens auf 110 bis 111°C erhöhen läßt.

Wird zum Vergleich die Veretherung bei sonst gleicher Aufarbeitung unter inerter (Stickstoff-)Atmosphäre durchgeführt, so erhält man bereits ohne chromatografische Nachreinigung ein Produkt, welches einen Klärpunkt von 107 bis 111°C besitzt.

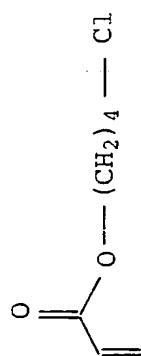
Diese Klärpunktserhöhung ist bei technischen Anwendungen durchaus erwünscht.

In Tabelle 2 sind die verwendeten Verbindungen IIIa und deren molaren Anteile in den jeweiligen Gesamtmischungen, sowie das Phasenverhalten der aus den Umsetzungen resultierenden Mischungen von Verbindungen der Formel I aufgeführt.

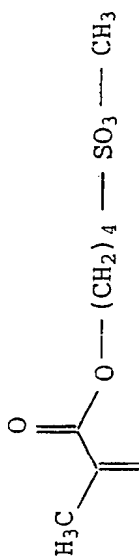
Tabelle 2

Beispiel	Bsp. 3a (Mol.-%) *	Bsp. 6a (Mol.-%) *	Bsp. 7a (Mol.-%) *	H ₃ C-(CH ₂) ₄ -Cl (Mol.-%) *	Bsp. 4b (Mol.-%) *	Bsp. 7b (Mol.-%) *	Phasenverhalten
24	33	33	33				n 100-103 i
25	50	50					cr 32-63 n 84-91 i
26	33	67					cr 35-62 n 97-101 i
27	16,7	83,3					cr 59-74 n 111-114 i
28		50		50			cr 33-52 n 125-131 i
29		80		20			cr 48-68 n 112-119 i
30		90		10			cr 64-74 n 107-111 i
31	33	33		33			n 111 - 121 i
32	20	60		20			cr 32-55 n 101-107 i
33		50	50				cr 30-43 n 110-111 i
34		67	33				n 108-110 i
35		75	25				n 109-111 i
36		80	20				n 111-112 i
37		83,3	16,7				cr 50-68 n 110-112 i
38					50	50	n 95-110 i

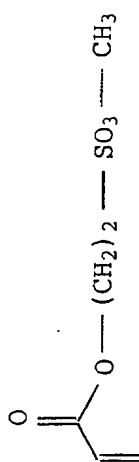
* molare Anteile der Verbindungen der Formel IIIa in der Ausgangsmischung dieser Verbindungen



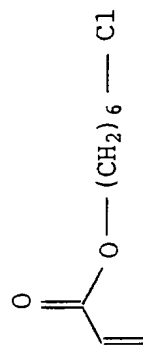
Bsp. 6a:



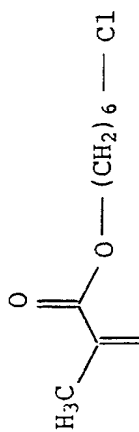
Bsp. 4b:



Bsp. 3a:

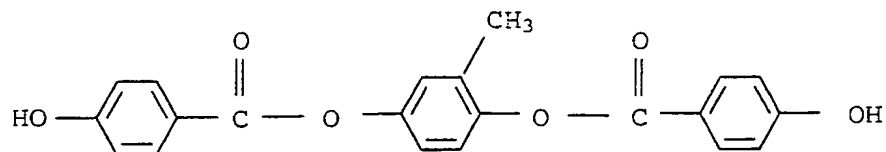


Bsp. 7a:



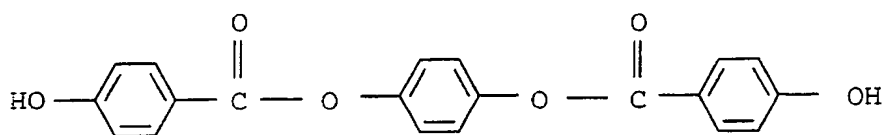
Bsp. 7b:

Analog zur Herstellung der in Tabelle 1 aufgeführten flüssigkristallinen Mischungen werden weitere Mischungen erhalten, indem zusätzlich Mischungen der Mesogendiole



(Beispiel 1a)

und

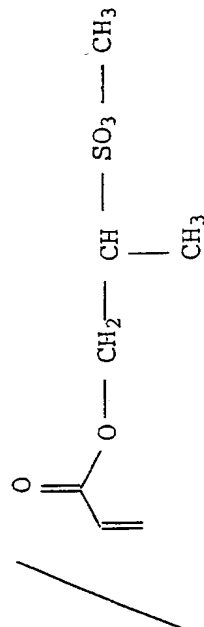
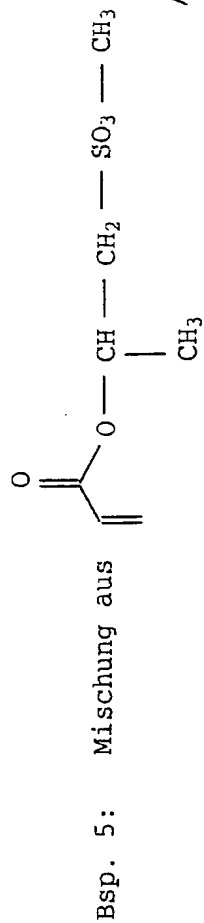
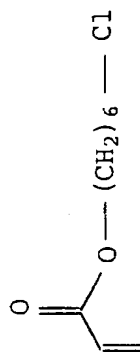
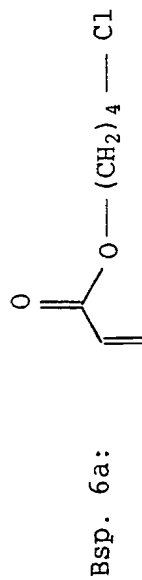


(Beispiel 1c)

mit Mischungen aus Verbindungen der Formel IIIa (oder IIIb) umgesetzt werden. Das Verhältnis aus der Gesamtanzahl der Mesogendiole und der Gesamtanzahl der Verbindungen IIIa entspricht wiederum dem in den Beispielen der Tabellen 1 und 2. In Tabelle 3 sind die molaren Anteile der obigen Mesogendiole und die molaren Anteile der verwendeten Verbindungen IIIa in ihren jeweiligen, für die Herstellung der flüssigkristallinen Mischungen eingesetzten Ausgangsmischungen sowie das Phasenverhalten der resultierenden flüssigkristallinen Mischungen von Verbindungen der Formel I aufgeführt.

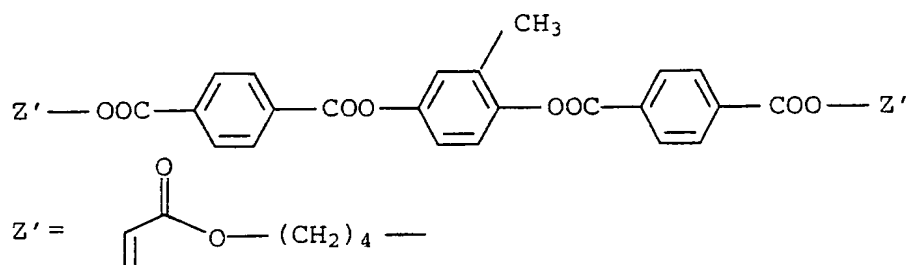
Tabelle 3

Beispiel	Bsp. 1a (Mol-%)	Bsp. 1c (Mol-%)	Bsp. 6a (Mol-%)	Bsp. 7a (Mol-%)	Bsp. 5 (Mol-%)	Phasenverhalten
39	0	100	67		33	cr 40-63 n 73-82 i
40	50	50	67	33		s 25-32 n 110-121 i
41	80	20	80	20		cr 32-55 n 103-112 i

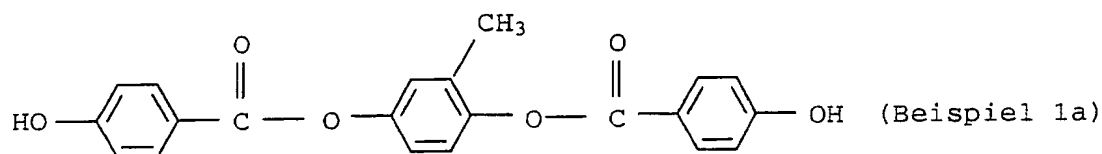


Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen

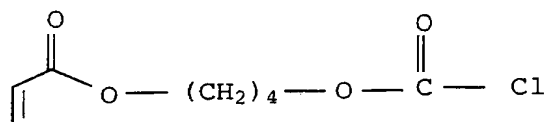
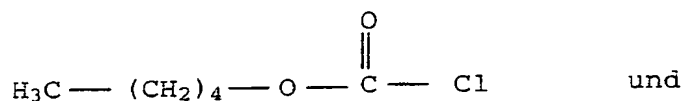
Die Mischung aus Beispiel 33 der Tabelle 2 wurde sowohl mit unterschiedlichen Anteilen einer flüssigkristallinen Verbindung Z_1 der Formel



als auch mit unterschiedlichen Anteilen einer Mischung aus Verbindungen (Z_2) gemischt, welche durch Umsetzung des Mesogendiols der Formel



mit einer Mischung aus 50 mol-% : 50 mol-% der Chlorformiate



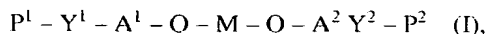
erhalten worden ist. Die genaue Herstellung der Verbindung Z_1 und der Mischung Z_2 ist in der Schrift WO 97/00600 beschrieben.

In Tabelle 4 sind die gewichtsmäßigen Anteile der Mischungen aus Beispiel 33 zu Verbindung Z_1 bzw. Mischung Z_2 in der jeweiligen resultierenden Gesamtmischung sowie deren Phasenverhalten und Viskositäten aufgeführt.

Beispiel	Beispiel 33 (Gew. -%)	Z ₁ (Gew. -%)	Z ₂ (Gew. -%)	Phasenverhalten	Viskosität*
42	80	20		n 112-113 i	11 Pa·s
43	60	40		n 113-115 i	17 Pa·s
44	20		80	n 118-119 i	12 Pa·s
45	40		60	n 124-127 i	15 Pa·s
46	60		40	n 132-134 i	18 Pa·s

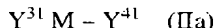
* Die Viskosität (Fließviskosität) wurde mit einem "Rheometrics Dynamic Spectrometer" der Fa. Rheometrics in Kegel-Platte-Geometrie bei Raumtemperatur bestimmt.

1. Verfahren zur Herstellung flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I oder Mischungen aus flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I

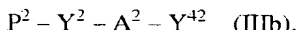
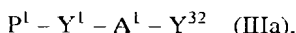


dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa

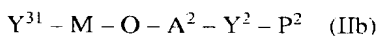


mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb



umsetzt oder

b) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb



mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umsetzt oder

c) eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umsetzt, und

d) gegebenenfalls die nach a) und/oder b) und/oder c) erhaltenen Verbindungen der Formel I oder die erhaltenen Mischungen der Verbindungen der Formel I in beliebigem Gewichtsverhältnis miteinander mischt, wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

P^1 , P^2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder reaktive Reste, über welche eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,

Y^1 , Y^2 chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$, $-CO-NR-$, $-NR-CO-$, $-O-CO-NR-$, $-NR-CO-O-$ oder $-NR-CO-NR-$,

R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

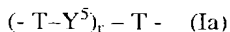
A^1 , A^2 Spacer mit ein bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

M eine mesogene Gruppe,

Y^{31} , Y^{41} $-OH$, $-C^{\ominus}$,

Y^{32} , Y^{42} eine austretende Gruppe.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M eine mesogene Gruppe der Formel Ia



bedeutet, wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

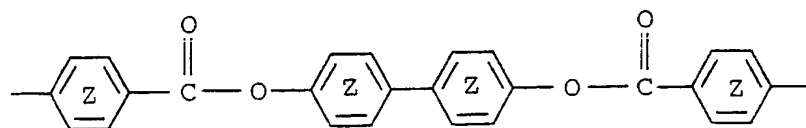
T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,

Y^5 Gruppen der Definition von Y^1 und Y^2 oder $-O-CH_2-$, $-CH_2-O-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$ oder $-N=N-$,

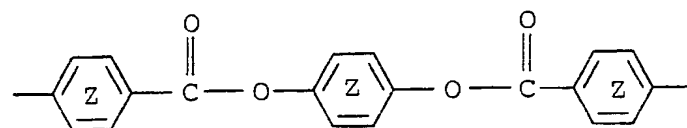
r 0, 1, 2 oder 3,

wobei im Falle $r > 0$ sowohl die Reste T als auch die Gruppen Y^5 jeweils untereinander gleich oder verschieden sein können.

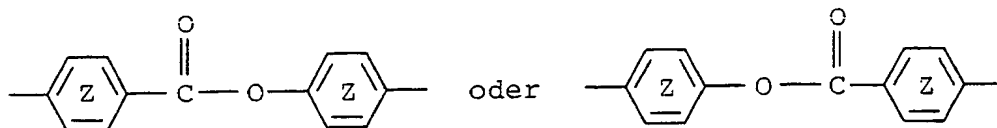
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß M eine mesogene Gruppe der folgenden Formeln



5



10



15

bedeutet, wobei jeder Ring Z bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

20

Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₂₀-Monoalkylaminocarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₂₀-Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy und Nitro.

4. Zusammensetzungen, enthaltend

- (i) Verbindungen der allgemeinen Formel I, wobei in mindestens einer Verbindung mindestens einer der Reste P¹ oder P² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, und
(ii) gegebenenfalls weitere Zusätze.

25

5. Zusammensetzungen, dadurch erhältlich, daß man

- (iii) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt oder
eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umgesetzt oder

30

eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt,

mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle jeweils mindestens einer der Reste P¹ oder P² der Formeln IIIa und IIIb Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, und

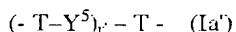
35

(iv) den aus (iii) resultierenden Verbindungen der Formel I oder Mischungen von Verbindungen der Formel I gegebenenfalls weitere Zusätze zugibt.

6. Zusammensetzungen, enthaltend

- (v) mindestens eine Verbindung der Formel I, worin P¹ und P² reaktive Reste bedeuten und M für eine mesogene Gruppe der Formel Ia'

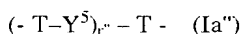
40



steht, und

mindestens eine Verbindung der Formel I, worin P¹ und P² reaktive Reste bedeuten und M für eine mesogene Gruppe der Formel Ia''

45



steht und

worin T und Y⁵ die Bedeutung wie in Formel Ia und r', r'' dieselbe Bedeutung wie r in Formel Ia besitzen, mit der Maßgabe, daß r' und r'' voneinander verschiedene Werte annehmen, wenn die Reste T und Gruppen Y⁵ der Formel Ia' identisch zu den Resten T und Gruppen Y⁵ der Formel Ia'' sind, und r' und r'' gleich sein können, wenn sich die Formeln Ia' und Ia'' in mindestens einem Rest T oder einer Gruppe Y⁵ voneinander unterscheiden, und

50

55

(vi) gegebenenfalls weitere Zusätze.

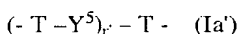
7. Zusammensetzungen, dadurch erhältlich, daß man

- (vii) mehrere Verbindungen der Formel IIa mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt oder
mehrere Verbindungen der Formel IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIIa umgesetzt oder
eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa und IIIb umgesetzt,

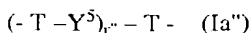
60

mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle die Reste P¹ und P² jeweils reaktive Reste bedeuten und mindestens zwei unterschiedliche mesogene Gruppen M der Formeln Ia'

65



und Ia''



vorliegen, worin T und Y⁵ die Bedeutung wie in Formel Ia und r', r'' dieselbe Bedeutung wie r in Formel Ia be-
sitzen.

mit der Maßgabe, daß r' und r'' voneinander verschiedene Werte annehmen, wenn die Reste T und Gruppen Y⁵
der Formel Ia' identisch zu den Resten T und Gruppen Y⁵ der Formel Ia'' sind, und r' und r'' gleich sein können,
wenn sich die Formeln Ia' und Ia'' in mindestens einem Rest T oder einer Gruppe Y⁵ voneinander unterschei-
den, und

(viii) den aus (vii) resultierenden Mischungen von Verbindungen der Formel I gegebenenfalls weitere Zusätze
zugibt.

8. Zusammensetzungen, enthaltend

(ix) Verbindungen der allgemeinen Formel I, welche maximal zwei unterschiedliche Gruppierungen
P¹-Y¹-A¹- und P²-Y²-A²- enthalten, wobei mindestens ein Rest P¹ oder P² dieser Gruppierungen ein reaktiver
Rest sein muß und

(x) gegebenenfalls weitere Zusätze.

9. Zusammensetzungen, dadurch erhältlich, daß man

(xi) eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa mit maximal zwei voneinander verschiedenen Verbindun-
gen der Formeln IIIa und IIIb umsetzt oder

eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb mit maximal zwei voneinander verschiedenen Verbindungen
der Formel IIIa umsetzt oder

eine Mischung aus Verbindungen der Formeln IIa und IIb mit maximal zwei voneinander verschiedenen Ver-
bindungen der Formeln IIIa und IIIb umsetzt,

mit der Maßgabe, daß in jedem dieser Fälle mindestens einer der Reste P¹ oder P² der Verbindungen der For-
meln IIIa und IIIb ein reaktiver Rest ist, und

(xii) den aus (xi) resultierenden Verbindungen der Formel I oder Mischungen von Verbindungen der Formel I
gegebenenfalls weitere Zusätze zugibt.

10. Verfahren zum Bedrucken von Gegenständen oder zur Erzeugung von Beschichtungen mit flüssigkristallinem
Ordnungszustand auf Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine flüssigkristalline Verbindung der For-
mel I oder Mischungen aus Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1
bis 3, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9
auf ein Substrat aufbringt, gegebenenfalls eine Orientierung herbeiführt und dann die auf das Substrat aufgebracht-
en Verbindungen oder Mischungen der Verbindungen, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder
Zusammensetzungen polymerisiert.

11. Bedruckte oder beschichtete Gegenstände, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 10.

12. Verwendung flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I oder einer Mischung von flüssigkristallinen Verbin-
dungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, gegebenenfalls in Mischung
mit weiteren Zusätzen, oder von Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9 für die Herstellung optischer
Bauelemente.

13. Verwendung flüssigkristalliner Verbindungen der Formel I oder einer Mischung von flüssigkristallinen Verbin-
dungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, gegebenenfalls in Mischung
mit weiteren Zusätzen, oder von Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9 für die Herstellung flüssigkri-
stalliner Farbmittel.

14. Flüssigkristalline Farbmittel, enthaltend flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von
flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, ge-
gebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9.

15. Wäßrige Emulsionen oder Dispersionen, enthaltend flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mi-
schung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1
bis 3, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9
sowie enthaltend weitere, für die Herstellung von Emulsionen oder Dispersionen üblicherweise verwendete Hilfs-
stoffe.

16. Pigmente, dadurch erhältlich, daß man flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von
flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, ge-
gebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9 als dün-
nen Film auf einem Substrat der Polymerisation unterwirft, die polymere Masse vom Substrat ablöst und auf Pig-
ment-Teilchengröße zerkleinert.

17. Pigmente dadurch erhältlich, daß man flüssigkristalline Verbindungen der Formel I oder eine Mischung von
flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, ge-
gebenenfalls in Mischung mit weiteren Zusätzen, oder Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 4 bis 9 mittels
Druckverfahren auf ein Substrat aufbringt, wobei durch das Druckverfahren die spätere Pigmentform und Pigment-
abmessung vorgegeben wird, die besagten Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen der Polymerisa-
tion unterwirft und die polymeren Produkte danach vom Substrat ablöst.